

Evaluation und Optimierung eines
Luftprobennahmesystems für
flugzeuggestützte Messungen des
atmosphärischen O₂/N₂ - Verhältnisses

Diplomarbeit

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA

Physikalisch-Astronomische Fakultät



Angelika Mennecke

Geburtsdatum: 10.10.1978

Geburtsort: Berlin

ausgeführt am

MAX PLANCK INSTITUT FÜR BIOGEOCHEMIE JENA



betreut durch

DR. CHRISTOPH GERBIG

Gutachter:

1. Prof. Dr. Martin Heimann,
Max Planck Institut für Biogeochemie Jena,
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Ralph Neuhäuser,
Astrophysikalisches Insitut Jena

Tag der Verleihung des Diploms:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Einheiten und Größenordnungen	7
2.1.1	Die Einheit per meg	7
2.1.2	Massenfluss	7
2.2	Fraktionierung	8
2.2.1	Thermische Fraktionierung	8
2.2.2	Fraktionierung durch Diffusion in oder Permeation durch Materialien	8
2.2.3	Knudsen-Diffusion an kleinen Lecks	9
2.3	Luftfeuchtigkeit	10
2.4	Statistik	11
3	Experimenteller Aufbau	15
3.1	Gang der Luftproben vor, während und nach einer Flugkampagne	15
3.2	Die Probenbehälter	16
3.3	Die Konditionieranlage	16
3.4	Das Luftprobennahmesystem	17
3.5	Das Massenspektrometer	19
3.6	Der Oxzilla	21
4	Optimierung der Probennahme	25
4.1	Ziel	25
4.2	Optimierung des Luftweges	25
4.3	Differenzdruck im System	25
4.4	Gasaustausch und Auswahl der Pumpe	29

5	Experiment in der Konditionieranlage	33
5.1	Durchführung	33
5.2	Ergebnisse	34
5.2.1	Weiterverarbeitung der Rohdaten des Massenspektrometers	34
5.2.2	Vergleich der Sequenzen untereinander und mit den Messungen der Hochdruckzylinder am Massenspektrometer	35
5.2.3	Austauschexperimente mit dem Luftprobennahmesystem	36
6	Kontinuierliche Sauerstoffmessungen	41
6.1	Experimenteller Aufbau	41
6.2	Berechnung des Bauteil - Einflusses	43
6.3	Ergebnisse	47
7	Trocknung der Probenluft	53
7.1	Peltier-gekühlter Aluminiumblock	53
7.1.1	Abschätzung der während des Flugs benötigten maximlen Kühlleistung	53
7.1.2	Optimierung des Kühlelements	54
7.1.3	Standzeittest des Kühlelements	54
7.1.4	Ausblick auf den Einsatz in der Flugkampagne	56
7.2	Magnesiumperchlorat	56
7.3	Vergleich beider Methoden	57
8	Fraktionierungen am Ansaugrohr	59
8.1	Thermische Fraktionierung am Inlet	59
8.2	Ein mögliches Experiment zur Messung der Fraktionierung durch Ram-Heating	63
9	Zusammenfassung und Ausblick	67
10	Dank	69

INHALTSVERZEICHNIS

III

11 Selbständigkeitserklärung

71

Literatur

1 Einleitung

Kohlendioxid ist ein Treibhausgas, da es Strahlung im Wellenlängenbereich von 12-17 μm absorbiert, die andernfalls durch das "atmosphärische Fenster" ins Weltall entweichen könnte (Peixoto and OOrt, 1992). Wie der Chemiker Arrhenius schon 1896 erkannte, verschiebt somit eine Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre den Energiehaushalt der Erde und es kommt zu einer globalen Erwärmung (Arrhenius, 1896). Durch die massive Verbrennung fossiler Rohstoffe hat sich im letzten Jahrhundert die Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre signifikant erhöht. Um 1880 betrug sie im Mittel 280, im Jahre 1999 357 ppm (IPCC-Report, 2001). Weiterhin hat der Mensch durch die Veränderung der Landnutzung, die Reduzierung der Wälder und die Emission von anderen Treibhausgasen in das hochkomplexe Ökosystem Erde eingegriffen. Die große Mehrheit der Klimaforscher ist sich einig darüber, dass diese anthropogenen Einflüsse zu Klimaveränderungen führen werden [(Nationalacademies, 2005), (IPCC-Report, 2001)]. Die genaue Ausprägung der zukünftigen Klimaveränderungen wird jedoch noch heftig diskutiert. Die Klimasensitivität, das ist die tatsächliche Temperaturänderung bei Änderung des Energiehaushaltes, ist ein noch unzureichend bestimmter Parameter in den Klimamodellen (Andreae et al., 2005). Ebenfalls ein aktueller Forschungsschwerpunkt sind die Auswirkungen des CO_2 -Anstiegs und der Klimaänderungen auf den Kohlenstoffkreislauf (Heimann, 1997). Dieser ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Zwischen den verschiedenen Kohlenstoffreservoirs der Erde herrschen Fließgleichgewichte, die durch die anthropogenen Emissionen von Kohlendioxid in die Atmosphäre gestört werden.

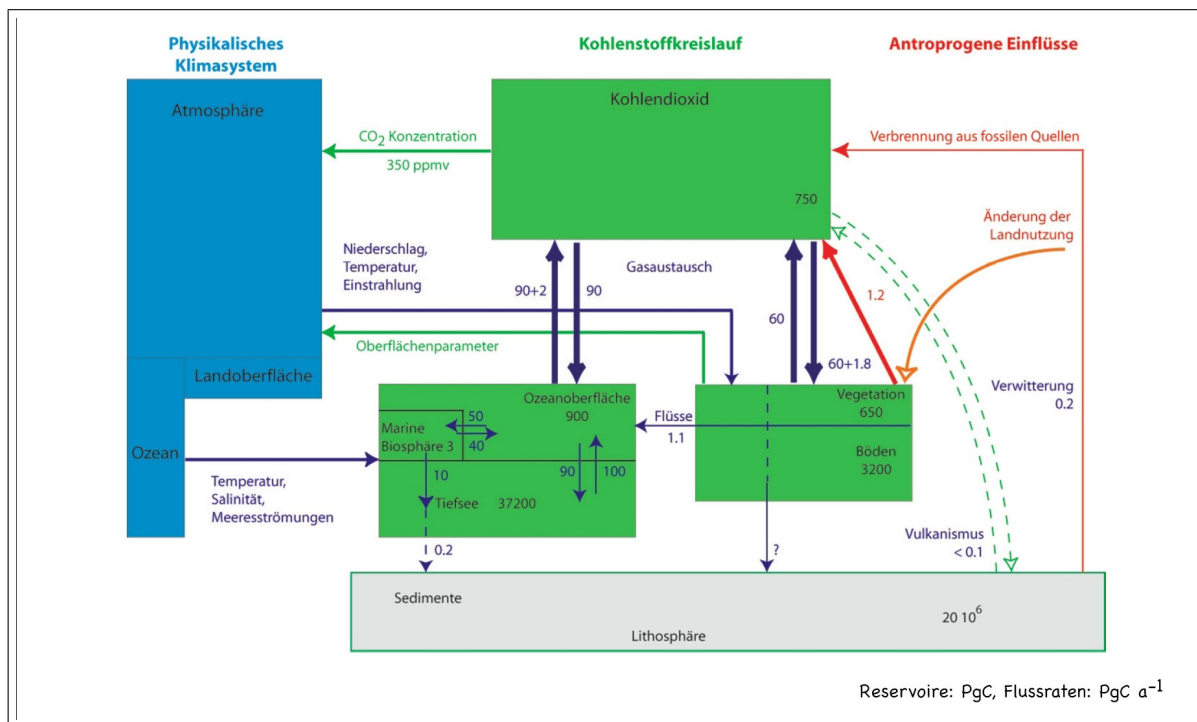


Abbildung 1: Schema des Kohlenstoffkreislaufs im globalen Klimasystem (Heimann, 2005)

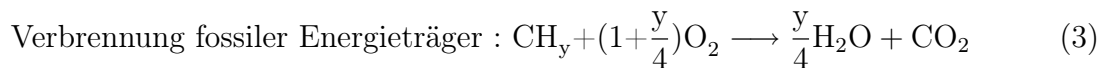
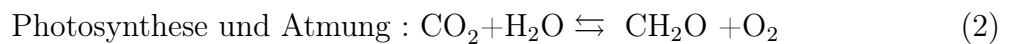
In den 90er Jahren wurden weltweit ca. 6.2 Gigatonnen Kohlenstoff pro Jahr emittiert (Marland, 1997). Davon bleibt jedoch nur etwa die Hälfte in der Atmosphäre, der Rest wird von Biosphäre und Ozeanen aufgenommen. Die Beobachtung dieser Kohlenstoffsinken ist ein wichtiger Schritt zur Analyse der Auswirkungen der Kohlendioxidemissionen. Es ist beispielsweise noch ungeklärt, wie sich diese Senken weiterhin verhalten - nehmen sie bei Zunahme der Kohlendioxidemissionen auch mehr Kohlendioxid auf oder haben sie irgendwann ihre Grenze erreicht?

Die Änderung der Kohlendioxidkonzentration in der gesamten Atmosphäre kann man aus der Summe der Flüsse des Kohlenstoffs durch folgende Bilanzgleichung für das globale Budget berechnen:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = -0.471 \cdot (f_{fuel} + f_{cement} + f_{land} + f_{ocean}) \quad (1)$$

Die Kohlenstoffflüsse, die durch die Verbrennung fossiler Energieträger und Biomasse entstehen, sind unter f_{fuel} zusammengefasst. Bei der Produktion von Zement (ca. 60% CaO) aus Kalk ($CaCO_3$) wird ca. 1% der Gesamtemission von CO_2 freigesetzt (f_{cement}). Die Vorzeichen dieser Gleichung sind so gewählt, dass Flüsse aus der Atmosphäre positiv, Flüsse in die Atmosphäre negativ sind. Damit sind f_{fuel} und f_{cement} negativ, f_{bio} und f_{ocean} positiv. Die Flüsse sind in Petagramm Kohlenstoff pro Jahr und die Konzentrationsänderung des CO_2 in ppm (parts per million) angegeben. Der Faktor 0.471 ist der aus dem Verhältnis der emittierten CO_2 -Menge in mol zur Molmenge der gesamten Atmosphäre berechnete Anstieg in $[\Delta ppm / \Delta PgC / y]$. Die Flüsse f_{fuel} und f_{cement} sind aus globalen Abschätzungen von Heizung und Energieproduktion relativ gut bekannt, die Flüsse f_{land} und f_{ocean} sollen berechnet werden. Es handelt sich um ein komplexes globales System, alle Größen weisen räumliche und zeitliche Variabilität auf. Die Flüsse f_{land} und f_{ocean} können jedoch, selbst wenn man von dieser Variabilität absieht, nach Gleichung 1 nicht allein durch Messung von Zeitreihen der Kohlendioxidkonzentration separiert werden. Man benötigt mindestens eine zweite Messgröße, um die einzelnen Flüsse zu berechnen.

Dazu eignen eignen sich das Isotopenverhältnis $\delta^{13}C$ des atmosphärischen CO_2 oder die Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre. Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Messung der Sauerstoffkonzentration. Der Sauerstoff in der Atmosphäre ist mit dem Kohlendioxid durch zwei Prozesse gekoppelt:



CH_2O ist dabei eine Abbreviation für die verschiedenen durch Photosynthese gebildeten organischen Substanzen (Manning, 2001). Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff ist im globalen Mittel für Gleichung 2 1.1 (Severinghaus, 1995) und für Gleichung 3 1.39 (Keeling, 1988a).

Der Großteil des Sauerstoffs befindet sich in der Atmosphäre, im Ozean ist nur ein geringer Teil gelöst. Beim Kohlendioxid ist das Konzentrationsverhältnis umgekehrt. Daher

ist der Fluss des Sauerstoffs in den Ozean betragsmäßig bedeutend kleiner als der des CO_2 und spielt eine untergeordnete Rolle. Man kann also aus der Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre mit den Gleichungen 2 und 3 eine Aussage über den Kohlenstofffluss in die Biosphäre treffen. Nach aktuellen Berechnungen aus Messungen des atmosphärischen Sauerstoffs wurden jeweils 1.2 ± 0.8 bzw. 1.9 ± 0.6 GtC/y von Biosphäre und Ozeanen aufgenommen (Manning and Keeling, 2006).

Neben dem oben beschriebenen langjährigen Trend gibt es eine jahreszeitliche Variation der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre, die auf die saisonale Variation in der Biomassenproduktion im Ozean und über den Kontinenten, aber auch auf temperaturbedingte Änderungen der Löslichkeit des Sauerstoffs im Ozean zurückzuführen ist (Keeling and Shertz, 1992). Dabei sind die Variationen in der südlichen Hemisphäre vorwiegend auf den Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre, in der nördlichen Hemisphäre zu etwa gleichen Teilen auf diesen Austausch und auf den Einfluss der saisonal schwankenden Biomassenproduktion über den Kontinenten zurückzuführen. In den Tropen gibt es kaum saisonale Veränderungen in der Biomassenproduktion, zu mittleren und höheren Breitengraden steigt die Amplitude dieser Variation an. Die Amplitude enthält Informationen über die Rate der Biomassenproduktion in den beiden Hemisphären (Keeling et al., 1993). Um diese Informationen zu erhalten, muss man zusätzliche Effekte berücksichtigen, z.B. den Austausch von Sauerstoff mit den Ökosystemen und den Transport eines Sauerstoffsignals durch die Atmosphäre. Zur näheren Untersuchung dieser Effekte sind räumlich und zeitlich aufgelöste Messungen der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre nötig. Diese Messungen sind wegen der zeitlichen und räumlichen Variabilität der Größen in Gleichung 1 auch für die Berechnung des Kohlenstoffflusses in die Biosphäre von großem Nutzen.

In dieser Arbeit wird ein Luftprobennahmesystem auf seine Eignung zur Messung des atmosphärischen O_2/N_2 -Verhältnisses untersucht. Mit diesem System sollen an Bord eines Flugzeugs Luftproben im gesamten Vertikalprofil der Troposphäre (0-10 km Höhe) gesammelt werden. Teil des Luftprobennahmesystems sind austauschbare Probenbehälter, in denen die Luft nach ausreichendem Spülen gespeichert wird. Während eines Fluges werden viele Flaschen hintereinander befüllt. Jede Flasche repräsentiert einen gewissen durchflogenen Bereich als Messpunkt. In den Laboren des Max-Planck-Instituts wird anschließend an die Flugkampagne das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis, die Konzentration der Spurengase H_2 , CO , CO_2 , SF_6 , N_2O und CH_4 und die Konzentration der Isotope von CO_2 (d^{13}C , d^{18}O) in den Luftproben gemessen.

Die Schwierigkeit bei der Messung der Sauerstoffkonzentration liegt darin, dass man sehr kleine Veränderungen gegenüber einem großen gleichbleibenden Hintergrund messen möchte: Die Konzentration des Sauerstoffs in der Atmosphäre beträgt 20.946 %, die von CO_2 nur ca. 380 ppm, 0.038%. Die absoluten Konzentrationsänderungen indes liegen bei beiden Gasen in derselben Größenordnung. Während die Konzentration des Kohlendioxids in den letzten 50 Jahren alle 10 Jahre um rund 1/30 gestiegen ist, beträgt die Konzentrationsänderung des Sauerstoffs auf 10 Jahre hochgerechnet lediglich 1/6000 des Gesamtwertes. Diese Daten sind der Abbildung 2 entnommen. Sie sind an Orten gemessen worden, die möglichst weit entfernt von Industrie- und anderen Zivilisationseinflüssen liegen. In Abbildung 2 sieht man den langfristigen Trend der beiden Gaskonzentrationen

und die kontinuierliche Bewegung der Jahresgänge. Man kann dort auch das unterschiedliche Signal-Rausch-Verhältnis sowie die unterschiedliche Amplitude des Jahresganges in beiden Kurven erkennen.

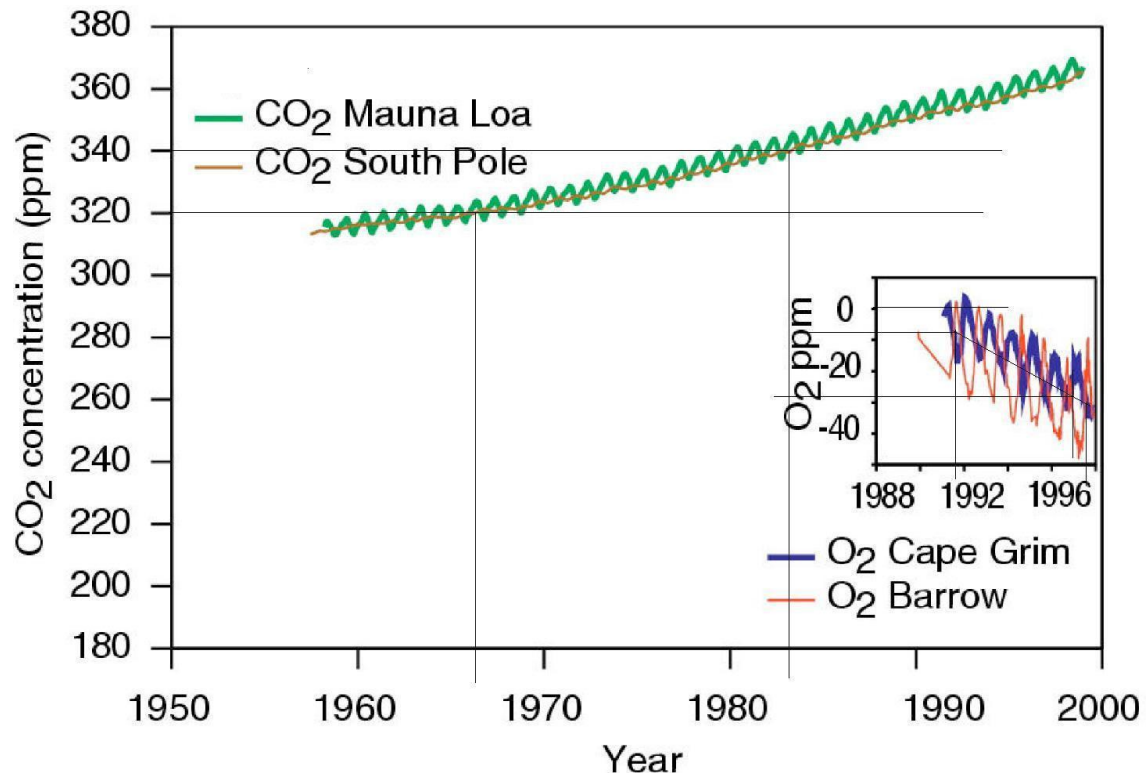


Abbildung 2: Die Konzentration von Sauerstoff und Kohlendioxid an Messstationen abseits der Zivilisation (Heimann, 2005)

Die Anforderungen an die Messgenauigkeit der Sauerstoffkonzentration sind hoch, denn die zu messenden Signale liegen nah an der Nachweisgrenze. Der Wert der Absolutkonzentration eines Stoffes ändert sich auch, wenn die Anteile anderer Luftbestandteile variieren, weil dadurch die Gesamtmenge verändert wird. Daher ist es von Vorteil, statt der Absolutkonzentration des Sauerstoffs Änderungen des Sauerstoff/Stickstoff - Verhältnisses zu messen, weil die Stickstoffkonzentration in der Atmosphäre weitgehend stabil ist.

Jedoch werden Sauerstoff und Stickstoff von Diffusionsprozessen verschieden stark beeinflusst. Dadurch können Veränderungen des O₂/N₂-Verhältnisses hervorgerufen werden, die als Fraktionierung bezeichnet werden. Sowohl bei kontinuierlicher Messung als auch bei Probennahme mit nachfolgender Labormessung muss das Probengas immer in ein Messvolumen angesaugt werden und ist dabei Druckgradienten, Temperaturgradienten, adsorbierenden Oberflächen und anderen Einflüssen ausgesetzt. Das hauptsächliche Ziel dieser Arbeit, in der das Luftprobennahmesystem evaluiert und optimiert werden soll, ist

somit, diese Einflüsse zu charakterisieren und eventuell zu minimieren.

In Kapitel 2 und 3 der vorliegenden Diplomarbeit werden die theoretischen Grundlagen und der allgemeine experimentelle Aufbau beschrieben. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Optimierung der technischen Eigenschaften des Luftprobennahmesystems. In Kapitel 5 und 6 werden zwei Laborexperimente beschrieben, die zur Charakterisierung des Einflusses des Luftprobennahmesystems auf das O_2/N_2 -Verhältnis der durchströmenden Luft dienen. Eine Methode zur Lufttrocknung wurde evaluiert und verbessert (Kap. 7). Zum Abschluss wird in Kapitel 8 die Abbremsung der Luft am Ansaugrohr theoretisch untersucht. Dies ist ein wichtiger Aspekt bei der Probennahme im Flugzeug. Zur Validierung der Berechnungen wird ein Experiment vorgeschlagen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einheiten und Größenordnungen

2.1.1 Die Einheit per meg

Da angenommen werden kann, dass die Änderungen der Stickstoffkonzentration in der Atmosphäre um Größenordnungen kleiner sind als die des Sauerstoffs (Manning and Keeling, 2006), wird die Sauerstoffkonzentration in Form des Verhältnisses O_2/N_2 gemessen. Weil die Änderungen dieses Verhältnisses klein sind gegenüber einem großen gleichbleibenden Hintergrund, wird die Differenz des Messwertes zu einem gegebenen Standard betrachtet. Zur besseren Handhabung wird der Wert noch mit dem Faktor 10^6 multipliziert. Die erhaltene Einheit wird als "per meg" bezeichnet.

$$\delta(O_2/N_2)[\text{per meg}] = \left(\frac{(O_2/N_2)_{\text{Messung}}}{(O_2/N_2)_{\text{referenz}}} - 1 \right) \cdot 10^6 \quad (4)$$

Ein zusätzliches Sauerstoffmolekül auf eine Million Luftmoleküle (Erhöhung der Sauerstoffkonzentration um 1 ppm) entspricht somit bei einer Absolutkonzentration von 20.946% Sauerstoff (Machta and Hughes, 1970) und 78.084% Stickstoff (Weast and Astle, 1982) :

$$1 \text{ ppm } \Delta O_2 \triangleq \left(\frac{\frac{209461}{780840}}{\frac{209460}{780840}} - 1 \right) \cdot 10^6 = 4.8 \text{ per meg}$$

Interessante Konzentrationsänderungen sind beispielsweise der Jahres- oder der Tagesgang. Der Jahresgang ist mit den heute üblichen Methoden sehr gut zu beobachten, seine Amplitude liegt auf Cape Grim bei 80 per meg (Manning, 2001), vgl. Abbildung 2. Kleinere Änderungen sind der Tagesgang oder die Höhen- und Ortsabhängigkeit des Sauerstoffs. Diese Signale im $\delta(O_2/N_2)$ - Wert, die man durch die Luftprobennahmen mit dem Flugzeug messen will, liegen bei einigen per meg. Die Nachweisgrenze der Analyse liegt etwa bei zwei per meg, also nah an der Größe der Signale. Um Rückschlüsse von der Sauerstoffkonzentration auf den Kohlenstoffkreislauf zu treffen, ist mindestens eine Genauigkeit von 5 per meg nötig (Keeling, 1988b).

2.1.2 Massenfluss

Der Massenfluss F_m eines Gasstromes berechnet sich aus der pro Zeiteinheit durch eine Fläche strömenden Gasmasse. Die Einheit ist somit kg/s. In der Praxis ist es üblich, diesen Massenfluss F_m durch die Dichte der Luft zu dividieren. Die so erhaltene Einheit $f_m = F_m/\rho$ wird mit Normalliter pro Minute, Nl/min bezeichnet.

Der Massenfluss ist innerhalb eines abgeschlossenen Strömungssystems erhalten. Die Spülung der Probenbehälter bei der Probennahme im Flugzeug findet bei bis zu 10 Nl/min statt, hingegen arbeitet das Messgerät zur kontinuierlichen Sauerstoffmessung bei einem Massenfluss von nur 0.1 bis 1 Nl/min.

2.2 Fraktionierung

Durch unterschiedlich schnelle Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff kann eine Verschiebung des O_2/N_2 - Verhältnisses, hervorgerufen werden. Diese Verschiebung wird als Fraktionierung bezeichnet. Die Diffusion geschieht aufgrund von Gradienten in Temperatur, Druck oder Feuchtigkeit. Sauerstoff sammelt sich in Gebieten mit geringeren Temperaturen, größeren Drücken und höherer absoluter Feuchtigkeit [(Chapman and Cowling, 1970), (Severinghaus et al., 1996)]. Die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten bewirken nur dann eine Fraktionierung in der Probe, wenn sie an einem Punkt der Teilung des Flusses stattfinden. Andernfalls kommt es höchstens zu einer zeitlichen Verschiebung des Signals, einer transienten Fraktionierung, die aufgrund des langen Spülvorgangs beim Luftprobennahmesystem keine Rolle spielen. Eine Teilung des Flusses findet an sogenannten T-Stücken im System statt, die deshalb möglichst vermieden werden sollten. Aber auch an Lecks, bei Diffusion durch permeable Materialien und am Ansaugrohr außerhalb des Flugzeugs (siehe Kapitel 8) kommt es zu solch einer Teilung des Gesamtflusses.

Es werden nun die thermische Fraktionierung allgemein, die Diffusion durch permeable Materialien und die Fraktionierung an kleinsten Lecks durch Knudsen-Diffusion betrachtet.

2.2.1 Thermische Fraktionierung

In erster Näherung ist der Zusammenhang zwischen Fraktionierung und verursachendem Gradient linear (Keeling et al., 1998). Für die durch thermische Diffusion hervorgerufene Fraktionierung gilt:

$$\delta(O_2/N_2) = -\alpha \frac{\Delta T}{T} \quad (5)$$

Mit $\alpha = 0.018$ (Grew and Ibbs, 1952) entsteht bei Zimmertemperatur aus einem Temperaturgradienten von 1°C somit eine Fraktionierung von

$$\delta = -0.018 \cdot 1/298 \cdot 10^6 = 60 \text{ per meg} \quad (6)$$

Somit kommt es innerhalb eines Hochdrucktanks zu einer Fraktionierung von 6 per meg, wenn zwischen seinen beiden Enden (1.5m) die durchaus auftretende Temperaturdifferenz von 0.1°C herrscht.

2.2.2 Fraktionierung durch Diffusion in oder Permeation durch Materialien

Die für Dichtungen benutzten Kunststoffe nehmen die umgebende Luft zum Teil auf - es gibt einen von Temperatur und Gasart abhängigen Diffusionsstrom in das Material hinein. Sauerstoff hat trotz der größeren Masse einen kleineren Atomradius. Die kleineren Moleküle diffundieren schneller als die größeren, also ist der Diffusionsstrom fraktioniert.

Die verbleibende Probenluft hat eine niedrigere Sauerstoffkonzentration. Im Luftprobennahmesystem verwendete Kunststoffe mit dieser Eigenschaft sind beispielsweise Viton in den Massenfluss- oder Druckreglern und Ventilen sowie Teflonbeschichtetes Neopren in der Pumpe.

Während der Lagerung der Flaschen nach der Luftprobennahme gibt es eine Permeation der Luft durch das als Flaschendichtung dienende PCTFE. Der Permeationsmassenfluss F_g einer Gaskomponente g berechnet sich zu (Sturm et al., 2004):

$$F_g = K(T)_g \cdot \frac{A}{d} \cdot (p_i - p_A) \quad (7)$$

wobei A die Fläche ist, über die der O-Ring dem Gas ausgesetzt ist, d die Diffusionslänge des O-Ringes, $K(T)_i$ die temperaturabhängige Permeationskonstante des Gases und $(p_i - p_A)$ die Druckdifferenz zwischen Flaskinnerem und Außenluft. Die Permeationskonstante ist das Produkt aus Diffusions- und Lösbarkeitskoeffizienten. Sie ist stark vom Material und von der Gasart abhängig. In (Sturm et al., 2004) sind die Ergebnisse einiger Experimente zur Bestimmung von K aufgelistet. Für PCTFE ist

$$K_{N_2} = (0.004 - 0.3) \cdot 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{hPa}} \quad (8)$$

$$K_{O_2} = (0.02 - 0.7) \cdot 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{hPa}} \quad (9)$$

angegeben. Die Beträge der Messwerte zu anderen Materialien umfassen ähnlich große Bereiche. Sauerstoff hat aber stets die größere Permeationskonstante, wird also zu einem größeren Teil durch das Material diffundiert. Die Fraktionierung aufgrund von Permeation durch Materialien führt also stets zu einer Erniedrigung des O_2/N_2 -Verhältnisses.

2.2.3 Knudsen-Diffusion an kleinen Lecks

Knudsen-Diffusion tritt bei besonders kleinen Lecks auf, deren Durchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge der molekularen Kollisionen sind. Dann ist der Fluss einer Luftkomponente durch das Leck [(Keeling et al., 1998), (Dushman, 1970)] proportional zur Partialdruckdifferenz und zur molekularen Geschwindigkeit:

$$f \sim \Delta p \cdot \bar{v} \quad (10)$$

Die mittlere molekulare Geschwindigkeit berechnet sich aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung

$$F(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{M}{kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{Mv^2}{2kT} \right) \quad (11)$$

über

$$\bar{v} = \int_0^\infty v F(v) dv \quad (12)$$

zu

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (13)$$

und somit ist der Fluss durch das Leck umgekehrt proportional zur Wurzel der molaren Masse. Das Konzentrationsverhältnis $(O_2/N_2)_{au\beta en}$ von O_2 und N_2 nach Durchlaufen des Lecks ist in Abhängigkeit vom Verhältnis $(O_2/N_2)_{ref}$ stromaufwärts des Lecks durch

$$\left(\frac{O_2}{N_2}\right)_{au\beta en} = \frac{(O_2)_{ref}}{\sqrt{m_{O_2}}} \cdot \frac{\sqrt{m_{N_2}}}{(N_2)_{ref}} = \left(\frac{O_2}{N_2}\right)_{ref} \cdot 0.946 \quad (14)$$

bestimmt. Dies kann man als Abweichung von der Konzentration stromaufwärts des Lecks in der Einheit per meg folgendermaßen ausdrücken :

$$\delta \left(\frac{O_2}{N_2}\right)_{aus\beta en} [\text{per meg}] = \left[\frac{\left(\frac{O_2}{N_2}\right)_{au\beta en}}{\left(\frac{O_2}{N_2}\right)_{ref}} - 1 \right] \cdot 10^6 = -54000 \text{ per meg} \quad (15)$$

Die im Rohr verbleibende Luft erfährt die zu $\delta(O_2/N_2)_{aus\beta en}$ [per meg] entgegengesetzte Änderung, vermindert durch das Verhältnis der beiden Flüsse.

$$\delta \left(\frac{O_2}{N_2}\right)_{Frak} [\text{per meg}] = -\delta \left(\frac{O_2}{N_2}\right)_{au\beta en} [\text{per meg}] \cdot \frac{F_{Leck}}{F_{Rohr}} \quad (16)$$

Ein Leck mit Knudsen-Diffusion, durch welches nur 0.01% des Flusses entweicht, führt bereits zu einer Fraktionierung des O_2/N_2 -Verhältnisses von 5.4 per meg.

2.3 Luftfeuchtigkeit

Eine häufig benutzte Kenngröße für die Konzentration des in der Luft enthaltenen Wassers ist die Taupunkttemperatur TP . Das ist diejenige Temperatur, bei der bei Abkühlung der Luft die Kondensation einsetzen würde. Luft mit der Temperatur $T = TP$ ist vollständig mit Wasserdampf gesättigt und hat eine relative Luftfeuchte von 100 Prozent. Die Luftfeuchtigkeit ist eine sehr variable Größe. Die Lufttemperatur kann bei einem Flug mit Höhenprofil zwischen 25°C in Bodennähe und -55°C in der oberen Troposphäre variieren. In einem ähnlichen Größenbereich schwankt damit auch der Taupunkt der Luft.

Die zu untersuchende Luft muss aus drei Gründen getrocknet werden. Erstens wird die Konzentration der Spurengase und CO_2 mittels Gaschromatographie relativ zum Umgebungsdruck gemessen. Der variable Anteil des Wassers würde das Ergebnis verfälschen. Zweitens tauscht das Wasser mit dem CO_2 Sauerstoffatome aus. Da die ^{18}O -Signatur des Wassers einerseits variabel und andererseits verschieden von der des CO_2 ist kommt es bei gemeinsamer Speicherung von CO_2 und H_2O zu einer Veränderung der zu messenden ^{18}O -Signatur des CO_2 . Drittens kann es zu einer Protonierung des CO_2 zu CO_2H^+ kommen, welches dieselbe Massenzahl wie $^{13}CO_2$ hat und somit von diesem nicht mehr trennbar

wäre. Auf die Messung vom Verhältnis O_2/N_2 hat das Wasser nachweislich keinen Einfluss (Willi Brand, p.M.).

Bei Messungen der O_2 -Konzentration ist jedoch im Gegensatz zur Messung des Verhältnisses O_2/N_2 auf große Trockenheit der verwendeten Luft zu achten. Selbst ein Taupunkt von -20°C bedeutet noch einen Wassergehalt von 783 mg in einem m^3 Luft, das sind 1020 ppm H_2O . Der prozentuale Sauerstoffgehalt ändert sich damit von 209460 ppm/1000000 ppm auf 209460 ppm/1001020 ppm. Es gibt also bereits zwischen total wasserfreier Luft und Luft mit einem Taupunkt von -20°C eine Messwertverschiebung von 213 ppm.

Zur Trocknung der Luft haben sich zwei Methoden bewährt. Einerseits kann man das Wasser chemisch binden. Dazu wird beispielsweise das im getrockneten Zustand stark hygroskopische Magnesiumperchlorat benutzt. Dies wird hauptsächlich in Flugkampagnen zur Messung der atmosphärischen CO_2 - und Spurengaskonzentration eingesetzt. Die andere Methode ist das Ausfrieren des Wassers. Diese Methode findet bei der kontinuierlichen Messung an den festen Messstationen Verwendung. Die Luft wird dabei in kommerziell erhältlichen Kühlbehältern auf bis zu -80°C abgekühlt. Zur Kühlung werden leicht entzündliche Kühlflüssigkeiten (z.B. Methanol) benutzt, mit denen das Kühlsystem nicht für die Anwendung im Flugzeug geeignet ist.

Eine andere Methode zum Trocknen der Luft sind Nafionmembranen, deren Material selektiv für Wasser permeabel ist. Allerdings ist Nafion auch für Luft zu einem geringen Teil durchlässig (Jena and Gupta, 2002). Es besteht im Wesentlichen aus PTFE, bei dem Diffusionskonstanten von Sauerstoff und Stickstoff in einem Verhältnis von bis zu 1:5 gemessen wurden (Sturm et al., 2004). Nafion als Trocknungsmittel könnte somit nach Gleichung 7 möglicherweise einen Einfluss auf das O_2/N_2 -Verhältnis haben. Es wurde in der vorliegenden Diplomarbeit nicht verwendet, da andere effektive Trocknungsmethoden zur Verfügung standen.

2.4 Statistik

Der Erwartungswert $E(x)$ aus n unabhängigen Einzelwerten x_i mit den Gewichten oder Wahrscheinlichkeiten p_i ist :

$$E(x) = \sum_i^n x_i p_i \quad (17)$$

Die Gewichte p_i sind normiert :

$$\sum_i^n p_i = 1 \quad (18)$$

Die Varianz der Einzelwerte ist definiert als der Erwartungswert der quadratischen Abweichung der Einzelwerte vom Erwartungswert. Die Standardabweichung ist die Wurzel aus der Varianz und wird in dieser Diplomarbeit als Fehler des Mittelwertes benutzt, sofern es nicht anders beschrieben wird.

$$\sigma^2(x) = V(x) = E((x - E(x))^2) \quad (19)$$

Nun wird die Berechnung des Mittelwertes von mehreren unabhängigen fehlerbehafteten Messungen betrachtet. Diese Berechnung tritt bei der weiteren Zusammenfassung der Messungen am Massenspektrometer auf, dessen Messergebnisse zu Mittelwert x_i und Standardabweichung $\sigma = f_i$ zusammengefasst ausgegeben werden. Es kann dabei zu zwei Extremfällen kommen, die in Abbildung 3 schematisch dargestellt sind.

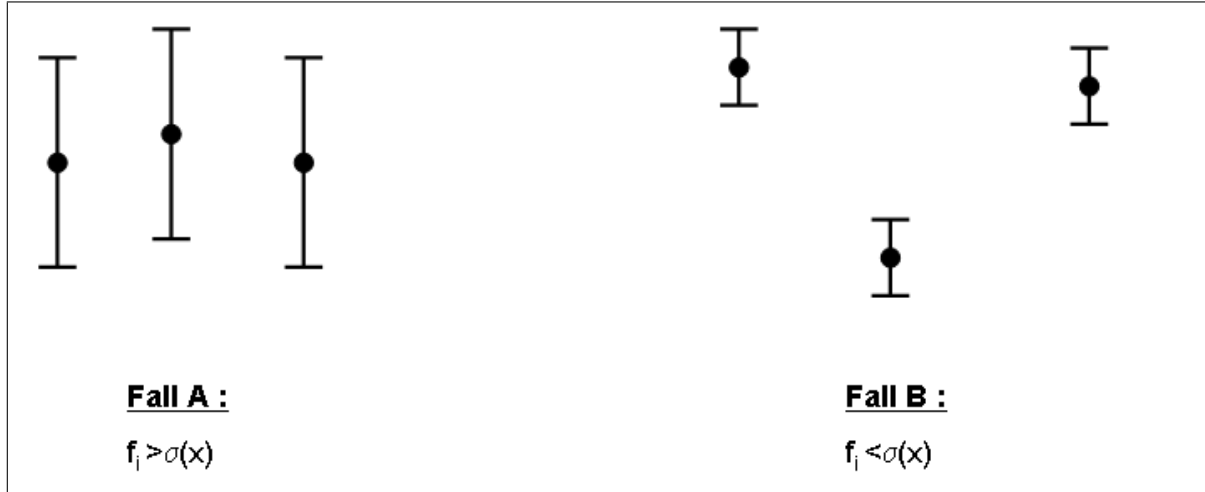


Abbildung 3: Zur Unterscheidung der zwei Extremfälle bei der Berechnung des Fehlers des Mittelwertes aus unterrepräsentierten Stichproben

Einerseits könnte der Fehler der Einzelmessung f_i groß sein gegen die Standardabweichung $\sigma(x)$ der Einzelmessungen (Fall A), andererseits könnte die Standardabweichung der Einzelmessungen groß sein gegen die Fehler der Einzelmessungen (Fall B). In Fall A ist eine gute obere Abschätzung für den Fehler des Mittelwertes die Fehlerfortpflanzung der Einzelfehler, in Fall B hingegen ist es die Standardabweichung des Mittelwertes. Führt man nur eine der Berechnungen aus, so unterschätzt man in einem Extremfall den Fehler des Mittelwertes. In der vorliegenden Diplomarbeit wird daher das Maximum beider Abschätzungen als Fehler des Mittelwertes benutzt. Die Varianz des Mittelwertes berechnet sich einerseits aus der Fehlerfortpflanzung der Einzelfehler durch (Fall A):

$$V(\bar{X})_A = V\left(\sum_i^n p_i x_i\right) \quad (20)$$

$$= \sum_i^n p_i^2 V(x_i) + 2 \sum_i^n \sum_{j=i+1}^n p_i p_j \text{Cov}(x_i, x_j) \quad (21)$$

Sie berechnet sich andererseits aus der Varianz der Einzelwerte geteilt durch die Anzahl der Freiheitsgrade:

$$V(\bar{X})_B = \frac{V(x)}{n-1} \quad (22)$$

Als Fehler des Mittelwertes wird die Standardabweichung σ des Mittelwertes verwendet:

$$\sigma = \sqrt{V(\bar{X})} \quad (23)$$

$$= \sqrt{\max(V(\bar{X})_A, V(\bar{X})_B)} \quad (24)$$

Von den Ergebnissen des Massenspektrometers sind die Messwerte mit großem Fehler unglaublicher als die Messwerte mit kleinem Fehler. Der Mittelwert aus diesen Einzelwerten soll deshalb als fehlergewichtetes Mittel berechnet werden. Dazu definiert man die normierten Gewichte p_i mit den Fehlern f_i und der Norm N und berechnet damit den Mittelwert.

$$p_i = \frac{1}{f_i^2} \cdot \frac{1}{N} \quad (25)$$

$$= \frac{1}{f_i^2} \cdot \frac{1}{\sum_i \frac{1}{f_i^2}} \quad (26)$$

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{f_i^2} x_i \quad (27)$$

Sind die einzelnen Messungen x_i voneinander unabhängig, so ist die Kovarianz $Cov(x_i, x_j) = 0$ und die Varianz des gewichteten Mittelwertes berechnet sich aus Gleichung 21:

$$V(\bar{X})_A = V\left(\sum_i p_i x_i\right) = \sum_i p_i^2 V(x_i) \quad (28)$$

$$= \sum_i \left(\frac{1}{f_i^2 \sum_i \frac{1}{f_i^2}} \right)^2 \cdot f_i^2 = \frac{1}{N} \quad (29)$$

Die gewichtete Streuung der Einzelwerte wird aus der Differenz der Einzelwerte zum gewichteten Mittelwert berechnet:

$$V(\bar{X})_B = E((x_i - \bar{X})^2 p_i N) \quad (30)$$

$$= E((x_i - \bar{X})^2 \frac{1}{f_i^2}) \quad (31)$$

Der Fehler des fehlergewichteten Mittelwertes ist also analog Gleichung 28:

$$\sigma = \max \left(\sqrt{E((x_i - \bar{X})^2 \frac{1}{f_i^2})}, \frac{1}{N} \right) \quad (32)$$

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der verwendete experimentelle Aufbau beschrieben. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden für Laborexperimente sowohl die Konditionieranlage und das Massenspektrometer, die bei der Luftprobenpräparation und -analyse routinemäßig benutzt werden, als auch ein Instrument zur kontinuierlichen Sauerstoffmessung verwendet. Nach einer Beschreibung des Verfahrens vor, während und nach einer Flugkampagne werden in diesem Kapitel das Luftprobennahmesystem und die anderen in den Experimenten benutzten Geräte genauer vorgestellt.

3.1 Gang der Luftproben vor, während und nach einer Flugkampagne

Vor ihrem Einsatz werden die Probenbehälter auf die Luftprobennahme vorbereitet. Es darf sich kein Wasser mehr in ihnen befinden, da dieses die Messwerte verfälschen würde (siehe Kap. 2.3). Sie werden deshalb vor der ersten Benutzung evakuiert und anschließend 72 h lang bei 60°C ausgeheizt. Danach werden sie nochmals evakuiert, um auch die durch das Ausheizen von der Wand gelösten Wassermoleküle zu entfernen. Zwischen späteren Probennahmen und Analysen brauchen die Probenbehälter nur dann dieser intensiven Vorbereitung unterzogen werden, wenn sie mit feuchter Luft kontaminiert wurden. In der Konditionieranlage (Kap.3.3) werden die Probenbehälter mit trockener Luft unter dem späteren Fülldruck vorgefüllt.

Während der Luftprobennahme im Flugzeug werden zwei Proben hintereinander genommen. Das Luftprobennahmesystem (Kap.3.4) hat am Zustrom zur Probenhalterung ein Mehrwegeventil, so dass der Luftfluss wahlweise nur durch die Anlage oder zusätzlich durch die Probenbehälter führen kann. Der Bereich zwischen der Probenbehälterdichtung und diesem Ventil wird vor der Luftprobennahme bis unter 1mbar evakuiert, um die Dichtheit der Probenbehälterdichtung zu prüfen. Dann werden die Verschlüsse geöffnet und anschließend das Mehrwegeventil geschaltet. Der Luftfluss führt nun durch beide Probenbehälter. Sie werden so lange mit Außenluft gespült, bis das Volumen ca. 10mal ausgetauscht ist. Dann wird zunächst das Ventil geschaltet und anschließend die Probenverschlüsse geschlossen. So werden während eines sechsständigen Fluges ca. 250 Probenbehälter befüllt.

In den Laboren des Max-Planck-Instituts wird die gesammelte Probenluft untersucht. Am Massenspektrometer (Kap. 3.5) wird das Verhältnis O_2/N_2 gemessen. Danach erfolgt die Analyse der Spurengase H_2 , CO , CO_2 , SF_6 , N_2O und CH_4 am Gaschromatographen und Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse CO_2 - Isotope $\delta^{13}C$ und $\delta^{18}O$ an einem anderen Massenspektrometer ((Werner et al., 2001), (Werner and Brand, 2001)).

3.2 Die Probenbehälter

Die Probenbehälter sind in Abb. 5 oben rechts zu sehen. Sie haben ein Volumen von 1l und ihre Form ist so konstruiert, dass die neu hereinströmende Luft sich möglichst turbulent (und somit homogen) mit der alten vermischt. Der Verschluss der Flaschen besteht aus einem konischen PCTFE - Stopfen, der durch Festziehen der Schraube in das ebenfalls konisch geformte Einlassrohr gedrückt wird.

Die Dichtung zwischen Flasche und Luftprobennahmesystem wird mittels eines Adapters außen um das Anschlussrohr des Probenbehälters realisiert. Es beinhaltet einen O-Ring aus Viton, der zwischen zwei zueinander schraubbaren Metallringen sitzt. Die Metallringe drücken auf den Vitonring, so dass dieser sich sichtbar verbreitert und das Glasrohr abdichtet. Er ist vergrößert in Abbildung 5 dargestellt.

Bei längerer Lagerung der Luftproben diffundiert etwas Luft durch die PCTFE-Dichtung. Dies sind bei Befüllung mit 2 bar ca. 0.02 ml pro Jahr. Dieser geringe Verlust hat aber aufgrund des in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Fraktionierungseffektes einen messbaren Einfluss auf das O_2/N_2 -Verhältnis. Es wurde eine Drift des O_2/N_2 - Verhältnisses von 7 per meg in 100 Tagen mit einer recht großen Streuung von 5 per meg zwischen den verschiedenen Probenbehältern gemessen (Brand, 2003). Die große Streuung, die zu einer schlechten Vorhersagbarkeit der Verschiebung führt, entsteht durch die starke Variabilität der Probenbehälter und der Diffusionslänge in Gleichung 7. Diese Variabilität kommt vor allem daher, dass die Verschlüsse der Probenbehälter per Hand festgezogen werden und so unterschiedlichen Anpressdrücken ausgesetzt sind. Die PCTFE-Verschlüsse stellen durch ihre verbesserte Bauart (konische Form, grössere Diffusionslänge) und die besseren Materialeigenschaften des PCTFEs einen grossen Fortschritt zu den vorher benutzten PFA-O-Ringen dar. Diese führten zu einer Drift von -310 ± 50 per meg in 166 Tagen im O_2/N_2 -Verhältnis in den Flaschen (Brand, 2003).

Beim Rücktransport der Proben nach einer Messkampagne müssen aufgrund dieser Lagerungseffekte gewisse Anforderungen an die Logistik gestellt werden. Um die gewünschte Genauigkeit von 2 per meg zu erhalten, sollten die Proben zwischen Probennahme und Analyse nicht länger als einen Monat gelagert werden.

3.3 Die Konditionieranlage

Vor jeder Probennahme werden die Probenbehälter mit trockener Luft konditioniert, dazu wurde die in Abbildung 4 dargestellte Konditionieranlage aufgebaut. Jeweils fünf Probenbehälter hintereinander werden darin 30 min lang bei 1.6 bis 2 bar Innendruck und 3 Nl/min Massenfluss mit Pressluft aus Hochdruckzylindern durchströmt. Man kann über das Ventil zwischen den 6 verschiedenen Reihen wählen.

Das bereits recht trockene Gas aus dem Hochdruckzylinder wird durch eine Magnesiumperchloratkartusche weiter getrocknet. Flussabwärts davon befindet sich eine Kartusche

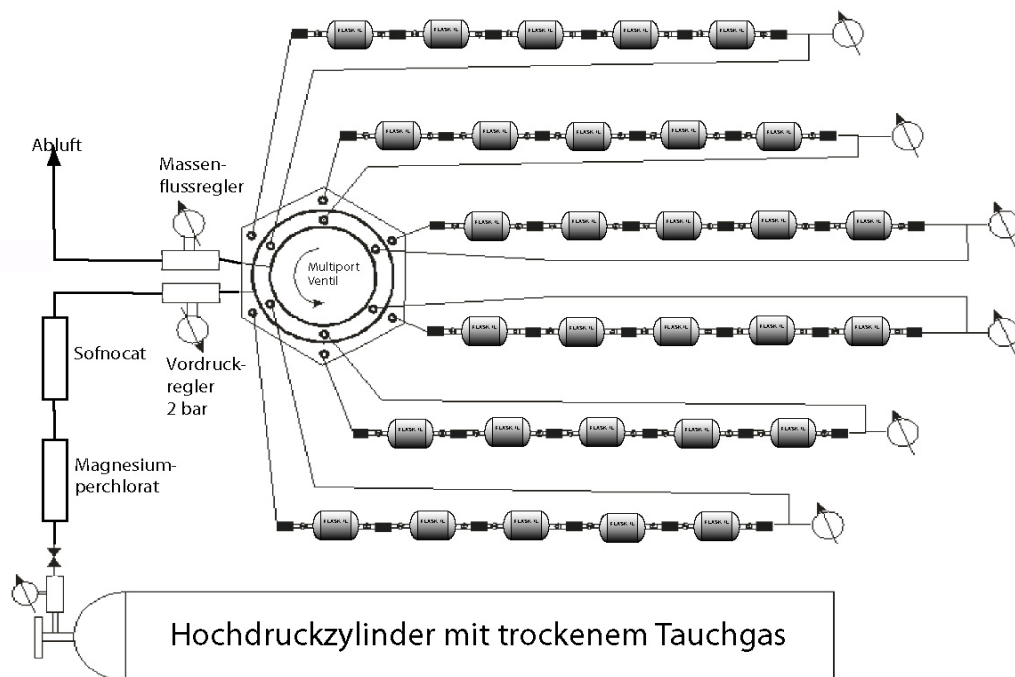


Abbildung 4: Schema der Konditionieranlage. 5 Flaschen werden jeweils in Reihe gespült

mit dem chemischen Adsorptionsmittel Sofnocat, welches den herstellungsbedingt überhöhten H_2 und CO - Gehalt in der Pressluft auf ein für die Messungen erträgliches Maß reduziert.

3.4 Das Luftprobennahmesystem

Das Luftprobennahmesystem (der "Sampler") ist eine mit hohem Bedienkomfort ausgestattete Zusammensetzung verschiedener Komponenten, welche die Befüllung der Probenbehälter bei regelbarem Druck und Fluss sowie die Evakuierung der Flaschenanschlüsse zum Lecktest ermöglichen. In Abbildung 5 ist das gesamte System dargestellt. Über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) werden die Regelgrößen gesetzt sowie die Ventile und Pumpen geschaltet. Die Messdaten der Steuerung können auf einer SDR-Karte gespeichert oder über RS232-Schnittstelle an den Rechner geleitet werden. Optional zur SPS ist für den Betrieb im Flugzeug auch ein Handmodul vorhanden. In der Haupteinheit sind die komplexen Verschaltungen, die Regler und Ventile untergebracht. Rechts oben in Abbildung 5 ist die Halterung für 2 Probenbehälter zu sehen. Optional zur Verwendung dieser Halterung gibt es die Möglichkeit, zwei Halterungen für jeweils 6 Probenbehälter zu benutzen. Eine davon ist in Abbildung 5 dargestellt. Mit einem Mehrwegeventil wird in dieser Sechsfach - Halterung zwischen den einzelnen Probenbehältern geschaltet. Damit kann das Luftprobennahmesystem bis zu 12 Proben nacheinander befüllen, ohne gewartet werden zu müssen und kann so auch als "Autosampler" in Linienflügen eingesetzt werden.

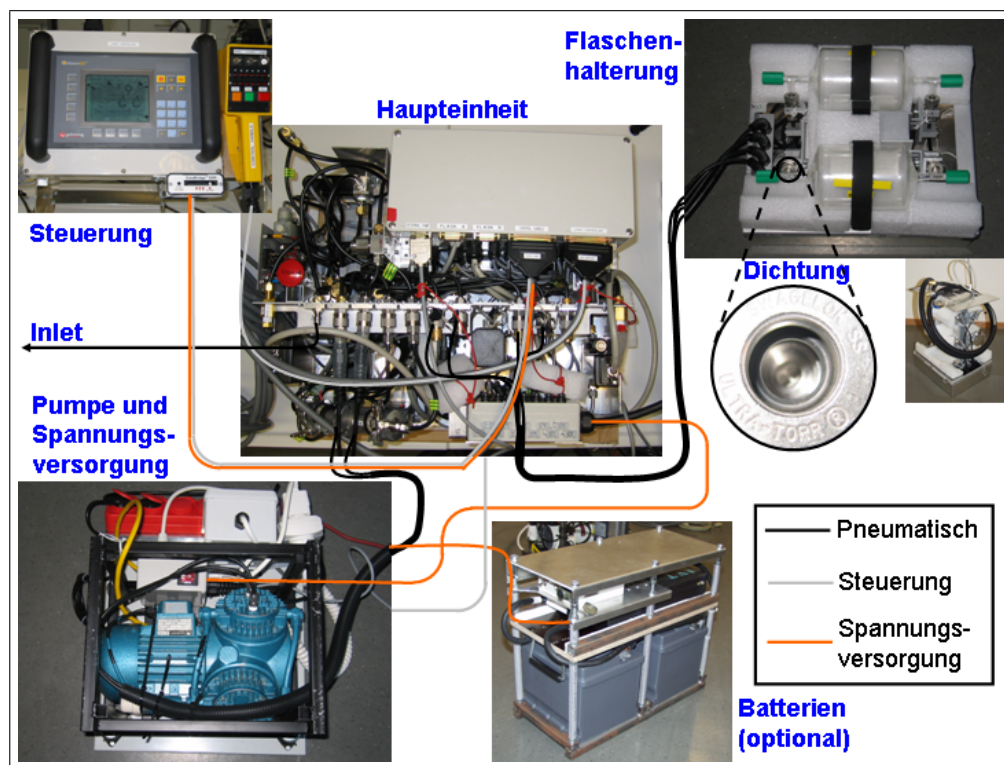


Abbildung 5: Schema des gesamten Luftprobenahmesystems

Die Pumpe (hier N145.2 von KNF) ist in einer Antivibrationshalterung untergebracht, welche ihre Schwingungen dämpft. Ebenfalls an diesem Rahmen befestigt ist die Spannungsversorgung des Systems. Sie gibt sowohl 24 V (für die Versorgung der Haupteinheit) als auch 230 V (für die Versorgung der Pumpe) aus.

Abbildung 6 ist ein schematisches Flussdiagramm des Luftprobenahmesystems. Das Ansaugrohr (Inlet) ist außerhalb des Flugzeugs installiert. Die Pumpe liefert während des Betriebs des Luftprobenahmesystems stets den maximal möglichen Nachdruck. Der Massenflussregler ("MFC", Modell 1179B, MKS) misst mittels der zur Erwärmung eines kleinen Teilstromes benötigten Energiemenge den Massenfluss und regelt ihn auf den Sollwert zwischen 0.2 und 10 Nl/min. Der Massenflussregler sowie der Vordruckregler ("EPC", Brooks) regeln über das Öffnen und Schließen eines internen Ventils. Zwischen MFC und EPC gibt es also einen durch die Sollwerte festgelegten Druck und Fluss. Der EPC kann zwischen 0 und 3 bar regeln, für die Gasanalyse nach der Messkampagne ist ein Mindestdruck von 1.6 bar nötig.

Das 6/2-Wege-Ventil dient der Umschaltung zwischen Evakuier- und Spülmodus. Durch das 3/2-Wege-Ventil flussabwärts vom Inlet kann vor der Kampagne ein Lecktest des gesamten Systems durchgeführt werden. Überdruckventile schützen den MFC vor zu hohem Vordruck und die Probenbehälter vor zu hohem Innendruck.

Es gibt mehrere Filter zum Schutz der empfindlichen Ventile vor Staubpartikeln. F10 be-

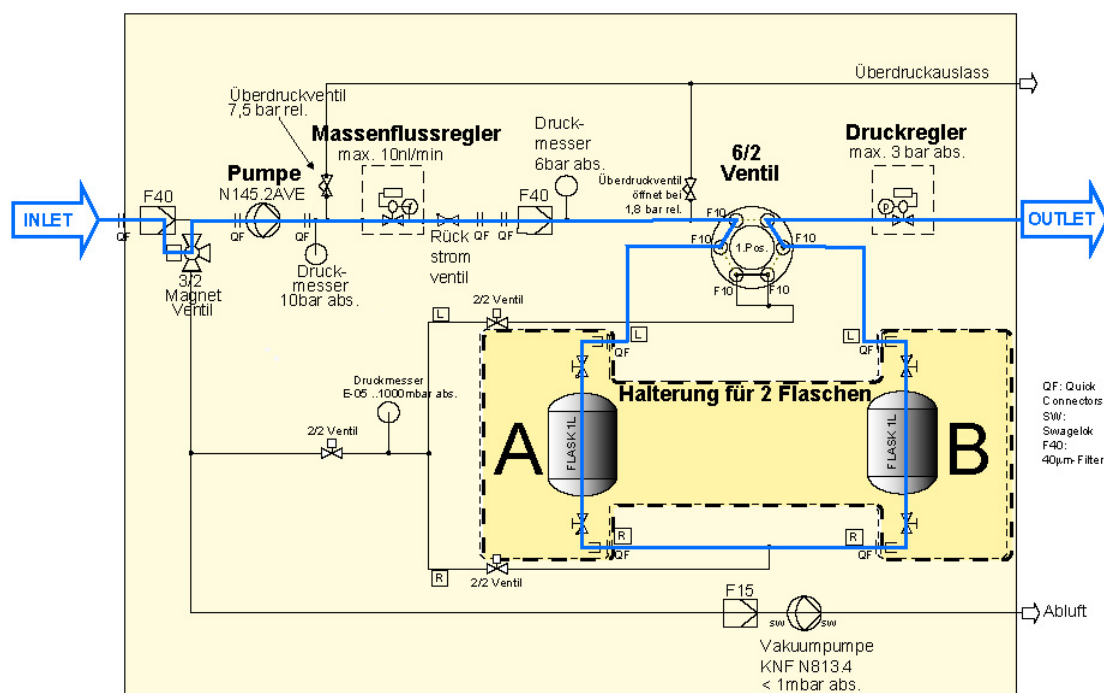


Abbildung 6: Der Sampler im Spülmodus (Flusschema)

deutet eine Gittergröße von $10\mu\text{m}$, F40 eine Gittergröße von $40\mu\text{m}$. Das Rückstromventil ist nur in einer Richtung durchlässig und schützt so die Messensorik des Massenflussreglers. Zwischen den zwei Schnellverbindern (hier : "QF") flussabwärts vom Rückstromventil kann zur Trocknung der Luft eine Magnesiumperchloratkartusche angebracht werden. Die Trocknung der Luft wird in Kapitel 7 noch näher betrachtet.

Das Volumen des Luftprobennahmesystems beträgt ca. 200ml. Davon sind 50ml in der Haupteinheit, 50ml in den Zuleitungen zur Pumpe und 100ml in den Zuleitungen zu den Flaschenhalterungen.

3.5 Das Massenspektrometer

Zur Analyse des O_2/N_2 -Verhältnisses wird ein Massenspektrometer (Delta⁺ XL, Finnigan) benutzt. Der Kern des Massenspektrometers besteht aus einer Ionenquelle, einem Magneten und 8 Faraday-Bechern als Detektoren. Eine Turbopumpe sorgt für ein Vakuum von $3 \cdot 10^{-7}$ mbar mit Gasstrom, es gibt einen Massenfluss von $2,7 \text{ N}\mu\text{l}/\text{min}$ in der Ionenquelle. Dort werden die Gasmoleküle durch Elektronenbeschuss ionisiert. Die Ionen werden beschleunigt und treten in das homogene Magnetfeld ein. Dort beschreiben sie einen Kreis, dessen Radius von ihrer Masse m , der Beschleunigungsspannung U und der Magnetfeldstärke B abhängt :

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{ze}} \quad (33)$$

Somit kann bei entsprechender Kalibrierung aus dem Ionenstrom am Auftreffpunkt im Faraday-Becher die Anzahl der Moleküle der zugehörigen Masse berechnet werden. Die Kalibrierung erfolgt durch Messung eines Referenzgases mit bekanntem O_2/N_2 -Verhältnis.

Am MPI für Biogeochemie Jena wurde ein spezielles System ("Airflo") entwickelt (Brand, 2003), das den Gasfluss ins Massenspektrometer bereitstellt. Es ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Das AirFlo-System ist mit einer speziellen Halterung für 16 Probenbe-

BGC -AirFlo

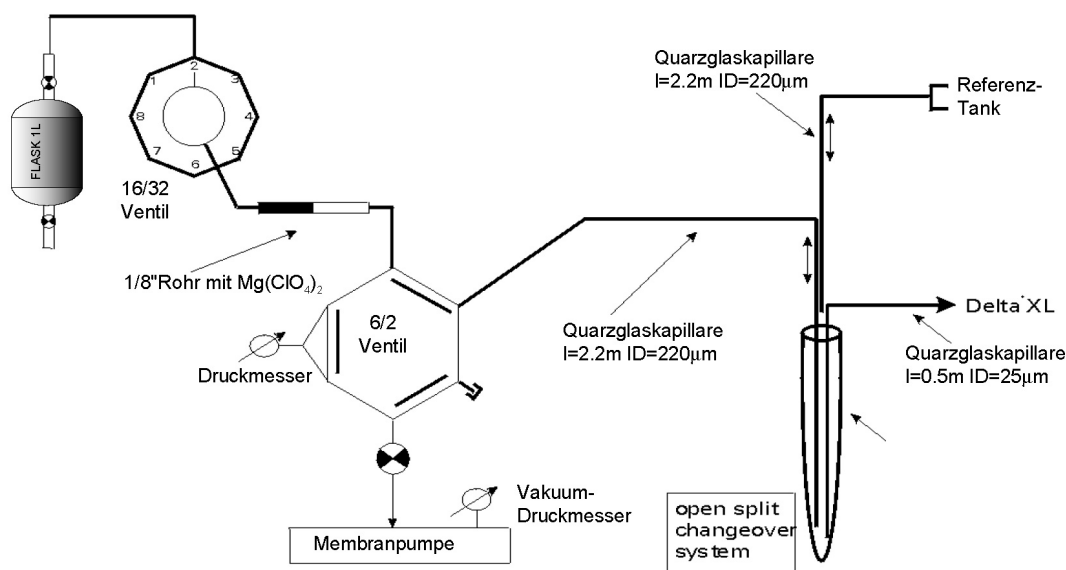


Abbildung 7: Flussdiagramm des Aufbaus vor dem Massenspektrometers

hälter ausgestattet. Ein Auswahlventil (16/32) schaltet in programmierbarer Reihenfolge durch die Sequenz der einzelnen Probenbehälter. In dieser Diplomarbeit werden Mehrwegeventile stets in der Form Anzahl Anschlüsse/Anzahl möglicher Positionen benannt.

Das Verbindungsstück zwischen Ventileingang und Flaschenhälsen wird mit zwei Viton-O-Ringen abgedichtet. Bevor die Probenbehälter durch Öffnung ihrer Verschlüsse mit dem 16/32-Ventil verbunden werden, wird das Innenvolumen der Anschlussstelle (Flaschenhals, Verbindung bis zum Ventil) über das 6/2-Ventil durch die Membranpumpe bis auf 1 mbar evakuiert.

Bei normalen Ventilen gibt es während des Schaltens immer einen kurzen Moment, in dem der Fluss unterbrochen ist. Durch die flussabwärts gelegene Pumpe käme es durch eine solche Unterbrechung des Flusses dann zu einem Druckstoß. Sauerstoff ist bedingt durch seine hohe Elektronegativität von 3.5 ein sehr aggressives Gas und bedeckt alle Oberflächen mit einer Oxidschicht. Wenn sich der Druck in den Leitungen kurzzeitig erniedrigt,

löst sich diese Oxidschicht und es dauert bis zu einer halben Stunde (Willi Brand, p.M.), bis sich das System danach wieder stabilisiert hat. Deshalb wurde ein spezielles Ventil, das "Open Split System" konstruiert, das die druckstoßfreie Schaltung zwischen Referenz- und Probengas realisiert. Die Kapillaren, durch die die Gase ins System gelangen, werden wechselseitig in ein Puffervolumen hereingeführt. Daraus wird mit einer $25\mu\text{m}$ -Kapillare das Gas entnommen, welches dann zum Massenspektrometer geleitet wird. Durch die Kapillaren als kritische Düsen wird der Aufbau flussabwärts vom Aufbau vor der Kapillare getrennt, es kann keine rückwärtige Strömung geben.

Es werden jeweils 20 Vergleichsmessungen zwischen dem aktuellen Probenbehälter und dem Referenztank durchgeführt. Mittelwert und Standardabweichung dieser statistisch verteilten 20 Messwerte werden berechnet und als Messwert und dessen Fehler ausgegeben. Das Referenzgas hat ein wohlbekanntes O_2/N_2 -Verhältnis, das auch mit Skalen anderer Laboratorien verglichen wird (z.B. mit der des Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego). Mittels einer einmal pro Sequenz durchgeführten Messung des Referenzgases gegen sich selbst wird die Messung kalibriert.

Am Massenspektrometer kann zusammen mit dem O_2/N_2 -Verhältnis auch noch ein anderes Verhältnis gemessen werden. Dafür wurde die Messung des Ar/N_2 -Verhältnisses ausgewählt.

Die Konzentration des inerten Gases Argon ist in der Atmosphäre weitgehend stabil - es gibt lediglich einen Austausch mit der Ozeanoberfläche, der zu einem saisonalen Zyklus von maximal 15 per meg führt (Keeling et al., 2004). Allerdings wirken sich Fraktionierungsprozesse, die auf Grund der unterschiedlichen Massen auftreten, wegen der größeren Massendifferenz stärker auf das Ar/N_2 -Verhältnis als auf das O_2/N_2 -Verhältnis aus (Massenzahlen : Ar 40, N_2 28, O_2 32). Deshalb kann das Ar/N_2 -Verhältnis als Indikator für messaperaturbedingte Variationen herangezogen werden. Bei genauer Kenntnis des verursachenden Prozesses ist sogar eine Rekalibrierung der O_2/N_2 -Ergebnisse möglich. Das Ar/N_2 -Verhältnis hat zum Beispiel bezüglich der thermischen Fraktionierung einen 2.2 mal grösseren Fraktionierungskoeffizienten α als das O_2/N_2 -Verhältnis (Blaine and Keeling, 2005).

3.6 Der Oxzilla

Dieses Gerät zur direkten Messung des O_2 -Partialdrucks wird im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit für Laborexperimente eingesetzt. Im Wesentlichen besteht er aus zwei Brennstoffzellen, an deren Anode die Oxidation von Blei zu Blei(II)oxid stattfindet. Dadurch fließt ein Strom, der bei konstanter Temperatur und konstantem Druck proportional zum Partialdruck des Sauerstoff ist.

In den Laborexperimenten wird Luft aus Hochdrucktanks (Messer Griesheim) benutzt. Sie haben im Vergleich zu atmosphärischer Luft den Vorteil einer höheren Stabilität der O_2 -Konzentration. Außerdem besitzen sie bereits einen niedrigen Taupunkt (ca. -40°C), so dass die Luft vor den Experimenten nicht getrocknet werden muss.

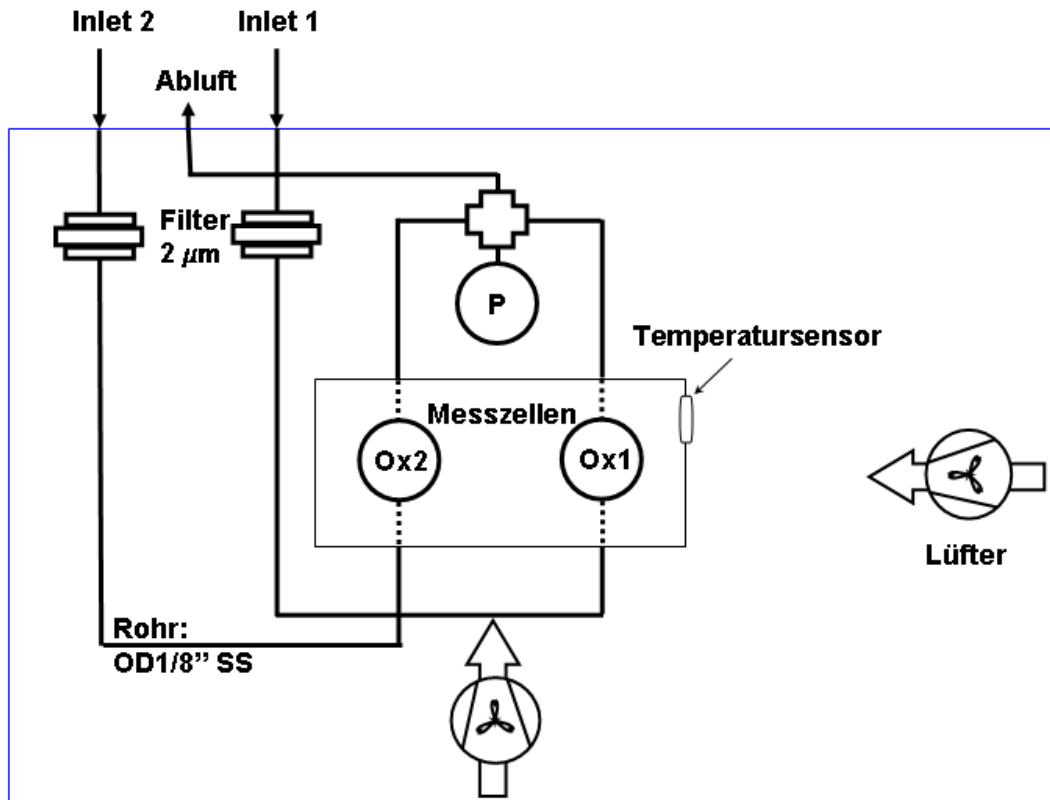


Abbildung 8: Schematischer Innenaufbau des Oxzillas

Im Inneren des Oxzillas wird die zu messende Luft durch Edelstahlrohre des Außendurchmessers 1/8" in die Brennstoffzellen geleitet (siehe Abbildung 8). Nach dem Durchfließen der Brennstoffzellen werden beide Leitungen zusammengeführt. An dieser Stelle wird auch der Druck gemessen. Durch die Zusammenführung der beiden Leitungen wird erreicht, dass der Druck in beiden Messzellen nahezu gleich ist. Er unterscheidet sich nur noch durch die Differenz der beiden Druckabfälle in den Leitungen zwischen dem Messpunkt und dem Punkt der Zusammenführung. Der Druckabfall ΔP in den 1/8"-Rohren flussabwärts der Messzellen steigt mit wachsendem Massenfluss F_m . Die Sauerstoffmessung ist dadurch stark vom Massenfluss durch die Messzellen abhängig (ca. 10 ppm Verschiebung in der Konzentration pro 1ml/min Flussänderung). $\Delta P(F_m)$ ist eine Funktion der Rohrkrümmung und der Länge des Rohres und somit für beide Rohre verschieden. Dadurch ist wiederum die Flussabhängigkeit beider Messzellen etwas unterschiedlich.

Die Messzellen befinden sich auf einer von der äußeren Ummantelung thermisch entkoppelten Platine. Weiterhin sind sie durch eine Haube aus thermisch isolierendem Material gegen Temperatursprünge geschützt. Die Temperatur innerhalb des äußeren Gehäuses des Oxzillas wird mittels zweier Ventilatoren auf 32 °C geregelt, diese Regeltemperatur kann variiert werden. Aufgrund der Abwärme der Schaltkreise im Inneren des Oxzillas sollte sie aber deutlich oberhalb der Raumtemperatur liegen. Um ein großes temperaturstabiles

Wärmebad für die isolierten Messzellen zu erzeugen, ist das äußere Gehäuse sehr geräumig gebaut. Bei der Regeltemperatur von 32 °C liegen die Schwankungen der Temperatur im Oxzillagehäuse im Bereich von $\pm 0.03\text{ °C}$ um diesen Wert. Die Messzellen sind somit hinreichend temperaturstabil - jedoch kommt mit dem nicht temperaturgeregelten Gasfluss eine gewisse Unbestimmtheit hinzu.

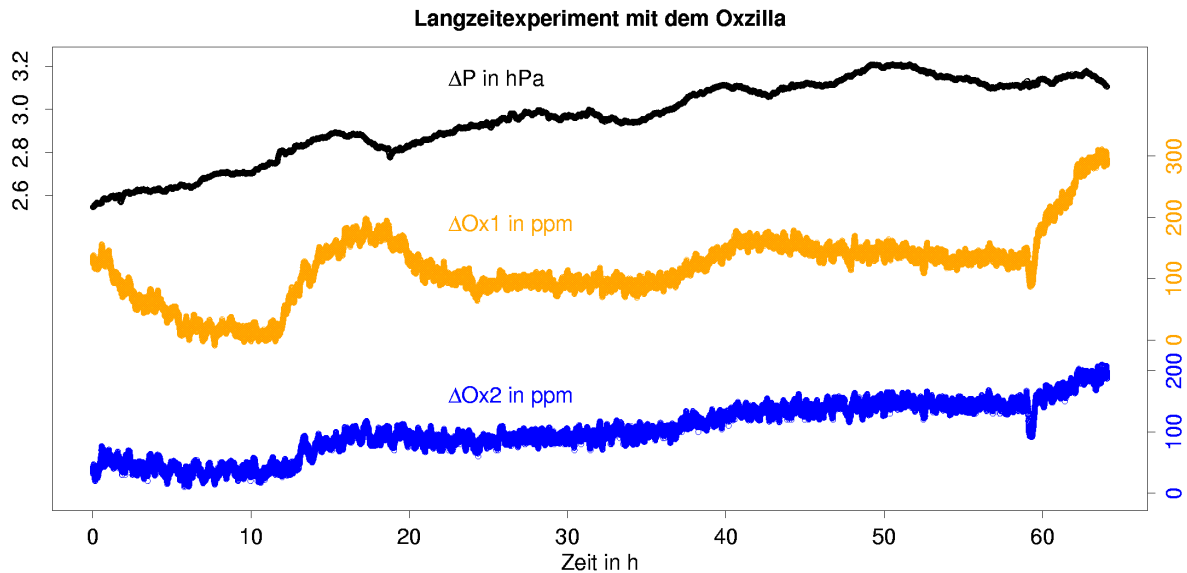


Abbildung 9: Eine Langzeitmessreihe zur Veranschaulichung der Drift des Oxzillas

Der Druck in den Messzellen variiert mit dem Umgebungsdruck. Da die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion sehr stark vom Druck abhängt, gibt es aufgrund dieser nichtlinearen Schwankung eine Drift der Messwerte der Sauerstoffkonzentration. In Abbildung 9 sind der Druck, die Massenflüsse und die Konzentrationsmesswerte einer 64-stündigen Langzeitmessung aufgetragen. Der Druck und die Konzentrationsmesswerte bewegen sich zwar meist in dieselbe Richtung, sind aber nicht streng korreliert. Mögliche Ursachen dafür sind eine geringe Änderungen des Massenflusses, Temperatureffekte in den Zuleitungen, in den Druckminderern der Hochdrucktanks, sowie eine Drift der Sauerstoffsignatur in den benutzten Hochdrucktanks.

Zusätzlich zur Drift gibt es eine Schwankung der Messwerte. Die Standardabweichung von 60 sekundlichen Einzelmessungen beträgt im Mittel weniger als 2 ppm. Diese Standardabweichung ist in Abbildung 9 nicht wiedergegeben, da es sich bei dem Langzeitexperiment um ein ständiges Hin- und Herschalten zwischen zwei Leitungen handelt, deren Signaturen sich unterscheiden.

4 Optimierung der Probennahme

4.1 Ziel

Die Konditionierluft in den Probenbehältern soll einerseits gut mit Probenluft ausgetauscht werden. Andererseits möchte man während einer Messkampagne möglichst viele Daten sammeln, also möglichst viele Glasflaschen mit Probenluft befüllen. Um beides zu erreichen, muss das Austauschverhalten des Luftprobennahmesystems optimiert werden. Dazu sollten der Massenfluss hoch, der Differenzdruck im System niedrig und die Totvolumina klein sein. Totvolumina sind Bereiche, die nicht direkt vom Gasfluss durchströmt werden, in denen also der Austausch mit der durchströmenden Luft nur über langsame Diffusionsprozesse stattfindet. Durch einen hohen Massenfluss findet der Gasaustausch schneller statt und eventuelle Fraktionierungseffekte werden verringert.

4.2 Optimierung des Luftweges

Ursprünglich diente ein Koaleszenzfilter zur Wasseraufnahme flussaufwärts vom Magnesiumperchlorat. Wasser sollte im grossen Volumen des Koaleszenzfilters gesammelt werden. Er wurde entfernt, da er ein großes Totvolumen darstellte. Statt dessen wird das Wasser nun in einem gekühlten Alublock (siehe Kap.7) ausgefroren.

Zunächst war geplant, immer zwei Probenbehälter hintereinander zu befüllen. Dies sollte der Kontrolle dienen, ob möglicherweise während der Probennahme oder des Transports ein Druckverlust in den Probenbehältern aufgetreten sein könnte, der zu einer Verfälschung der Messwerte geführt hätte. Am Massenspektrometer findet vor der Messung des O_2/N_2 - Verhältnisses aber stets eine Messung des Innendruckes der Flaschen statt. Auch damit kann überprüft werden, ob ein Fehler vorliegt. Flaschen mit einem Innendruck, der signifikant kleiner ist als der Fülldruck, werden aussortiert. Dies kommt bei ca. 10 % der Flaschen vor. Daher wird nun nur noch ein Probenbehälter befüllt statt zweier parallel. Dadurch erhält man mehr Messwerte bei gleichem Transportaufwand bezüglich der Probenbehälter. Durch zusätzlichen Einbau von zwei 3/2-Ventilen in den Zu- und Ableitungen zu den Probenbehältern wurde die Umschaltung zwischen Probenbehälter A und B ermöglicht. Die Schaltung ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

4.3 Differenzdruck im System

Über allen Bauteilen im System findet ein Druckabfall statt. Bei einer gegebenen Pumpenleistung führt ein grosser Flusswiderstand zu einem kleinen Massenfluss und damit zu einer größeren Austauschzeit. Das Ziel ist also, im Luftprobennahmesystem nur Bauteile mit geringem Differenzdruck zu benutzen. Der ursprünglich im Sampler befindliche Massenflussregler (Brooks) hatte mit ca. 600 mbar bei 10 Nl/min einen hohen Differenzdruck

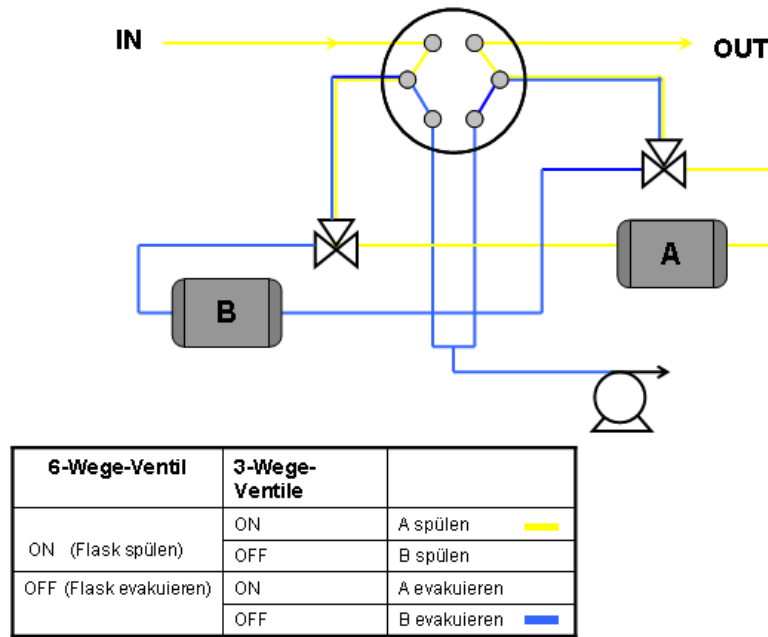


Abbildung 10: Schaltung zur abwechselnden Probennahme bzw. Evakuierung der beiden Flaschen A und B. Die beiden 3/2-Ventile werden gleichzeitig geschaltet

und wurde deshalb durch einen Massenflussregler (MKS) mit niedrigem Differenzdruck ersetzt.

Der Differenzdruck variiert in Abhängigkeit von Druck und Massenfluss. Die exakte Berechnung des Differenzdrucks eines komplexen Strömungselements ist von vielen Bauteilparametern abhängig, die nicht alle genau bestimmt werden können. Es soll trotzdem eine Kennzahl gefunden werden, anhand derer sich der Druckabfall über den einzelnen Elementen vergleichen lässt. Dazu werden zwei Näherungen untersucht. Die Strömung der Luft durch ein komplexes Bauteil wird erstens durch ein gerades Rohrstück, durchströmt vom kompressiblen Medium Luft, zweites durch ein gerades Rohrstück, durchströmt von einem nicht kompressiblen Medium, genähert.

Der Differenzdruck in einem geraden Rohrstück bei Durchströmung mit kompressiblen Medien kann berechnet werden aus:

$$\frac{p_1^2 - p_2^2}{p_1} = \lambda \cdot \frac{l}{A^2 d} \cdot \rho_1 \cdot f_V^2 \cdot \frac{\bar{T}}{T_1} \quad (34)$$

(Bohl and Elmendorf, 2005). Dabei ist p_1 der Druck vor, p_2 der Druck nach dem Rohrstück, λ die Rohrreibungszahl, A der Querschnitt, l die Länge, d der Durchmesser des Rohrstücks, ρ_1 die Dichte des Mediums vor dem Rohrstück, \bar{T} die mittlere Temperatur im Rohrstück und T_1 die Temperatur vor dem Rohrstück. Wie in (Bohl and Elmendorf, 2005) gezeigt wird, kann die Temperaturänderung vernachlässigt werden. Die Dichte ergibt sich

aus der Zustandsgleichung eines idealen Gases zu

$$\rho_1 = p_1 / R_i T \quad (35)$$

$R_i = 287 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist die spezifische Gaskonstante von Luft. Die Beziehung zwischen Massenfluss und Volumenfluss ist

$$f_m = p \cdot f_V \quad (36)$$

Setzt man 35 und 36 in Gleichung 34 ein, so ergibt sich eine Proportionalität zwischen Quadrat des Massenflusses und Differenz der Quadrate des Druckes, aus der man mit der dritten binomischen Formel eine Proportionalität für den Differenzdruck ableiten kann:

$$p_1^2 - p_2^2 \sim f_m^2 \Rightarrow \Delta p \sim \frac{f_m^2}{p_1 + p_2} \quad (37)$$

Eine zweite Möglichkeit der Herleitung eines Zusammenhanges zwischen Differenzdruck und Massenfluss ist der Ansatz inkompressibler Medien (Gesetz von Hagen-Poiseuille),

$$f_V = \frac{\pi R^4}{8 \eta l} \Delta p \quad (38)$$

$$\Rightarrow \Delta p \sim f_V \quad (39)$$

also eines linearen Zusammenhanges zwischen Differenzdruck und Volumenfluss. Dabei ist f_V der Volumenfluss hinter dem Bauteil.

Für einzelne Bauteile aus dem Luftprobennahmesystem wurde der Differenzdruck mit dem in Abbildung 11 gezeigten Aufbau gemessen. Der Massenfluss f_m aus dem Hochdrucktank 1 wurde durch den Massenflussregler (MFC), der Druck p durch den Vordruckregler (EPC) geregelt. Die Messwerte wurden vom Datenlogger (CR1000, Campbell Scientific) aufgezeichnet. Ein vom Datalogger gesteuertes Zusatzgerät (SDM-CV04) setzte den Sollwert des Massenflussreglers.

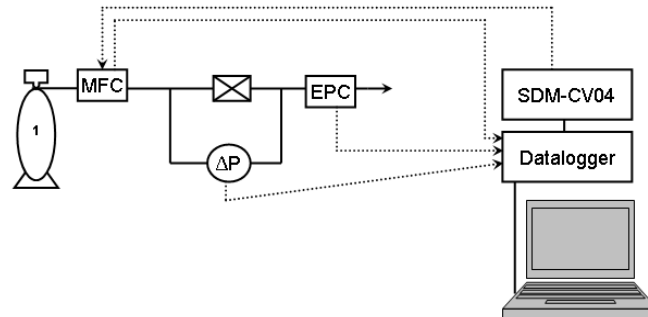


Abbildung 11: Aufbau zur Messung des Differenzdrucks über einem Bauteil X bei einem bestimmten Druck und Fluss

Der Differenzdruck wurde bei verschiedenen Massenflüssen und Nachdrücken gemessen. Die beiden Näherungen aus den Gleichungen 39 und 37 wurden getestet. In Tabelle 1 sind die Standardfehler der Residuen beider Näherungen für die verschiedenen gemessenen Bauteile aufgetragen. Das Luftprobennahmesystem ist hierbei die Haupteinheit ohne Magnesiumperchloratkartusche und Pumpe und mit überbrückten Probenbehälteranschlüssen.

Tabelle 1. Standardfehler der Residuen der Näherungen für $\Delta p(f)$ in mbar

Bauteil	nach Gl. 39 [mbar] (inkompressible Medien)	nach Gl. 37 [mbar] (gerades Rohr)
Flowmeter	0.1	0.4
1/8" Rohr(gebogen)	0.1	6.5
1/16" Rohr(gerade)	13.9	4.1
MFC	0.19	0.13
Oxzilla	0.7	0.9
LPNS	17.1	18.9
Vici-Ventil	26.5	21.6

Die Standardfehler der Residuen, die für das jeweiligen Bauteil kleiner sind, sind fett gedruckt. Die Werte sind für den Vergleich beider Näherungen geeignet, nicht aber für den Vergleich der selben Näherung für verschiedene Bauteile, da in verschiedenen Massenflussbereichen experimentiert wurde. Die Näherung als gerades Rohr trifft natürlich sehr gut für das gerade 1/16" - Rohr zu. Interessant ist, dass die Näherung für inkompressible Medien sehr gut für das gebogene Rohr zutrifft. Zur Näherung des Druckabfalls über den komplexeren Bauteilen sind beide Näherungen geeignet, da sich die Differenzen zwischen den beiden Standardfehlern der Residuen nicht allzu stark unterscheiden. In Abbildung 12 ist der Zusammenhang zwischen Differenzdruck Δp und Volumenfluss $f_V = f_m \cdot p$ für das gesamte Luftprobennahmesystem mit der linearen Näherung für inkompressible Medien dargestellt.

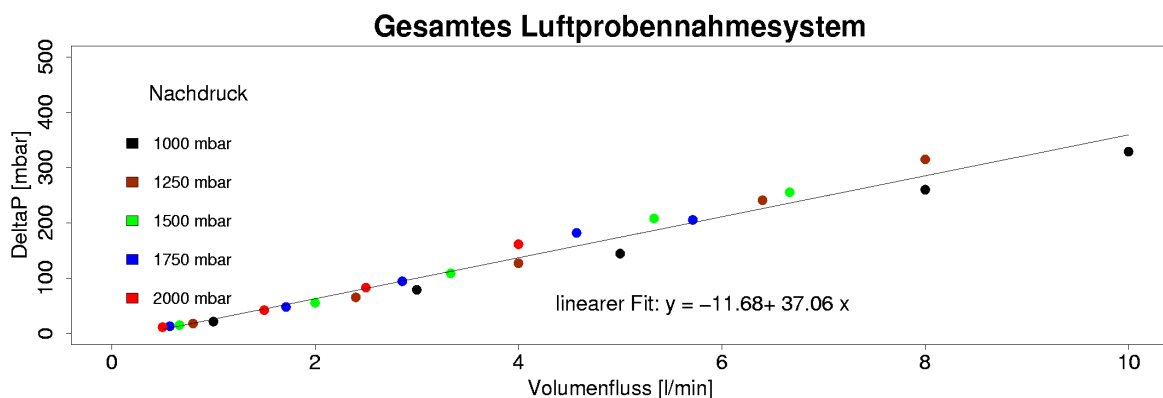


Abbildung 12: Der Differenzdruck über dem gesamten Luftprobennahmesystem (ohne Magnesiumperchlorat und Pumpe, interne MFC und EPC offen)

Im Folgenden wird für die Charakterisierung der Bauteile die Näherung für inkompressible Medien, Gleichung 39, verwendet. Der Anstieg der Näherung $\Delta p = m(dV/dt)$ ist eine charakteristische Größe der Bauteile. In Tabelle 2 ist dieser Anstieg für die gemessenen Bauteile aufgelistet.

Tabelle 2. Anstiege der linearen Näherungen von $\Delta P(f_m)$

Bauteil	Anstieg der lin. Näherung $\Delta p(f_m)$ [mbar/(ml/min)]
Luftprobennahmesystem (dabei 6/2-Wege-Ventil einmal durchströmt)	37.1
6/2-Ventil einmal durchströmt	33.6
6/2-Ventil zweimal durchströmt	91
10 μ m - Filter	14.3
Massenflussregler (MFC)	6.25
Oxzilla	39.0
Flussmesser (FM)	12.5
1/8" Rohr (1m, gekrümmt)	14.3
1/16" Rohr (10cm, gerade)	285.7

Das im Luftprobennahmesystem eingebaute 6/2 - Wege - Ventil (Vici) hat zum Schutz gegen Staubpartikel an jedem möglichen Eingang einen 10 μ m-Filter, die (wie in Tabelle 2 erkennbar) den größten Anteil am Druckverlust haben. Diese Filter sind nötig, da sonst kleinste Staubpartikel ins Ventil gelangen könnten, die, wenn sich zwischen den dichtenden Teilen des Ventils befinden, die Leckrate erheblich vergrößern können (Kuebler p.M.). Das 6/2-Ventil wurde in der ersten Messung einmal durchströmt, dass bedeutet, es wurde ein 10 μ m Filter (am Eingang) und das Ventil durchströmt. Im Gegensatz dazu führt der Luftstrom bei der Probennahme durch drei 10 μ m - Filter und zweimal durch das Ventil (siehe Abb. 6). Das gesamte Luftprobennahmesystem hat nur wenig mehr Druckverlust als das eingebaute 6/2-Ventil.

Neben den Bauteilen des Luftprobennahmesystems wurden noch andere im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendete Teile gemessen (Tabelle 2). Zum Vergleich wurden auch Rohre mit kleineren Durchmessern gemessen. Während der Druckabfall eines 1/4"-Rohres im verwendeten Flussbereich keine Rolle spielt, sind die Druckabfälle kleinerer Rohre sehr viel größer.

4.4 Gasaustausch und Auswahl der Pumpe

Bei Vernachlässigung eventueller Totvolumina kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Austausch der Luft im Luftprobennahmesystem um eine turbulente Durchmischung handelt. Dann ist die Konzentration $C(t)$ der Luft im System zum Zeitpunkt t gegeben durch den exponentiellen Zusammenhang

$$C(t) = (C_0 - C_1)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (40)$$

$$\tau = \frac{V \cdot p_F}{f_m} \quad (41)$$

mit der Zeitkonstante τ , dem Volumen V , der Konditioniergaskonzentration C_0 , der Probenkonzentration C_1 , dem Flaschenfülldruck p_F und dem Massenfluss f_m . Das Volumen des Luftprobennahmesystems und der Probenflasche beträgt 1.2 l. Optimal ist für das Luftprobennahmesystem ein Massenfluss von 10 Nl/min, da dies der maximale Betriebswert des Massenflussreglers ist.

Als Richtwert gilt, dass das Konditioniergas nach zehnmalem Austausch ausreichend durch Probenluft ersetzt wurde. Dieser Richtwert ergibt sich für jeden einzelnen Luftbestandteil einerseits durch die Differenz der Konzentration im Konditioniergas von der Konzentration in der Probenluft, andererseits durch die Messgenauigkeit der Analyse. Für Sauerstoff beträgt die Konzentrationsdifferenz ca. 100 per meg, die Messgenauigkeit ca. 1 per meg. Nach fünfmaligem Austausch wäre schon ausreichend gespült, die Messgenauigkeit ist also eher limitierend als der Austausch. Die Spurengase CO und CH₄ jedoch, deren prozentuale Schwankungen in der Atmosphäre mehr als 100% betragen können und deren Messgenauigkeit 1/1000 beträgt, legen den Richtwert fest.

Die Wahl der Pumpe hängt von den Beschränkungen des für die jeweilige Kampagne benutzten Flugzeugs und des Höhenprofils des Fluges ab. Es stehen drei Pumpen zur Verfügung, deren Eigenschaften in Tabelle 3 zusammengetragen sind:

Tabelle 3. Pumpeneigenschaften

Pumpe	Gewicht	P [W] bei 230V	p_{MFC} in bar (bei $f_{m \max}$) $p_a = 1\text{bar}$ $p_F = 1.6\text{bar}$	f_m [nl/min] bei $p_a = 0.3$ bar, $p_{F1} = 2\text{bar}$ $p_{F2} = 1.6$ bar
N 022AT.18	4 kg	60	1.5 (6 Nl/min)	$p_{F1} : \approx 0$ $p_{F2} : 0.3$
N145.2 AVE	15 kg	250	6 (10 Nl/min)	$p_{F1} : 2.5$ $p_{F2} : 2.8$
N 1200 AT	30 kg	600	8 (10 Nl/min)	$p_{F1} : 10$ $p_{F2} : 10$

Dabei ist p_{MFC} der Vordruck des Massenflussreglers, bei dem entweder durch die Grenze des Regelbereichs des Massenflussreglers oder die Leistung der Pumpe begrenzten maximalen Fluss $f_{m \max}$. f_m ist der Massenfluss, p_a der Außendruck und p_F der Flaschenfülldruck. Die Werte für die Pumpen N022 und N145.2 wurden gemessen, die der Pumpe N1200 dem Datenblatt entnommen. Die Fehler der Messwerte sind nicht größer als 5%. Der Fluss bei Außendruck 0.3 bar wurde mit einem regelbaren Ventil vor der Pumpe gemessen, der Druck zwischen Ventil und Pumpe war der simulierte Außendruck. Die Werte in Tabelle 3 beziehen sich auf den kurzzeitigen Betrieb der Pumpen. Die Leistungen der Pumpen nehmen bei Dauerbetrieb, also auch auf einer Messkampagne im Flugzeug, durch die Erhitzung ab. Nach einer Stunde Dauerbetrieb erzeugte die Pumpe N145.2 bei $p_a = 0.3$ bar und $p_F = p_{F1}$ nur noch einen Fluss von 2.2 Nl/min. Dieser Wert blieb dann stabil, da sich der Wärmeaustausch mit der Umgebung stabilisiert hatte.

In Tabelle 3 sind die Pumpen nach steigender Leistung geordnet. Die Pumpe N145.2 ist eine zweiköpfige, die anderen beiden sind einköpfige Membranpumpen. Eine Membran wird in einem Kolben auf und ab bewegt und presst so die Luft durch eine nur einseitig öffnende Klappe. Die Förderleistung ist abhängig vom Druck der geförderten Luft. Dadurch kommt es zu einem Leistungsabfall bei sinkendem Außendruck.

Die Pumpe N022 hat zwar ein für kleine Flugzeuge ideales Gewicht und eine geringe Stromaufnahme, die Förderleistung ist aber recht gering. Auch kann sie bei steigender Höhe den gewünschten Fluss am schlechtesten aufrechterhalten. Bereits bei einem Außendruck von 750 mbar liefert sie nur noch einen Fluss von 3.3 Nl/min . Die Pumpe N145.2 erreicht bis zu einem Aussendruck von 0.8 bar noch einen Fluss von 10 Nl/min , ist also für geringere Höhenprofile gut geeignet. Über dem gesamten Höhenprofil der Troposphäre bleibt lediglich die Leistung der Pumpe N1200 stabil. Diese ist jedoch schwer und unhandlich und hat einen hohen Stromverbrauch.

5 Experiment in der Konditionieranlage

Es wird ein Experiment in der Konditionieranlage (Abb.4) mit dem Luftprobennahmesystem beschrieben. Dabei geht es um die Fragestellung, ob das Luftprobennahmesystem die Luft, die es durchströmt, bezüglich des O_2/N_2 - Verhältnisses verändert. Solch ein Einfluss könnte beispielsweise durch Lecks (s. Kapitel 2.2.2) sowie durch Diffusion in oder durch Materialien (s.Kapitel 2.2.3) entstehen.

5.1 Durchführung

In der Konditionierstrecke der Anlage wurde das Luftprobennahmesystem als passives Element in die Strömung eingebaut. Die Passivität wurde auch mit eingebauter Pumpe durch Vorschaltung des Druckreglers des Luftprobennahmesystems und Nachschaltung des Massenflussreglers des Luftprobennahmesystems simuliert (s. Abb.13).

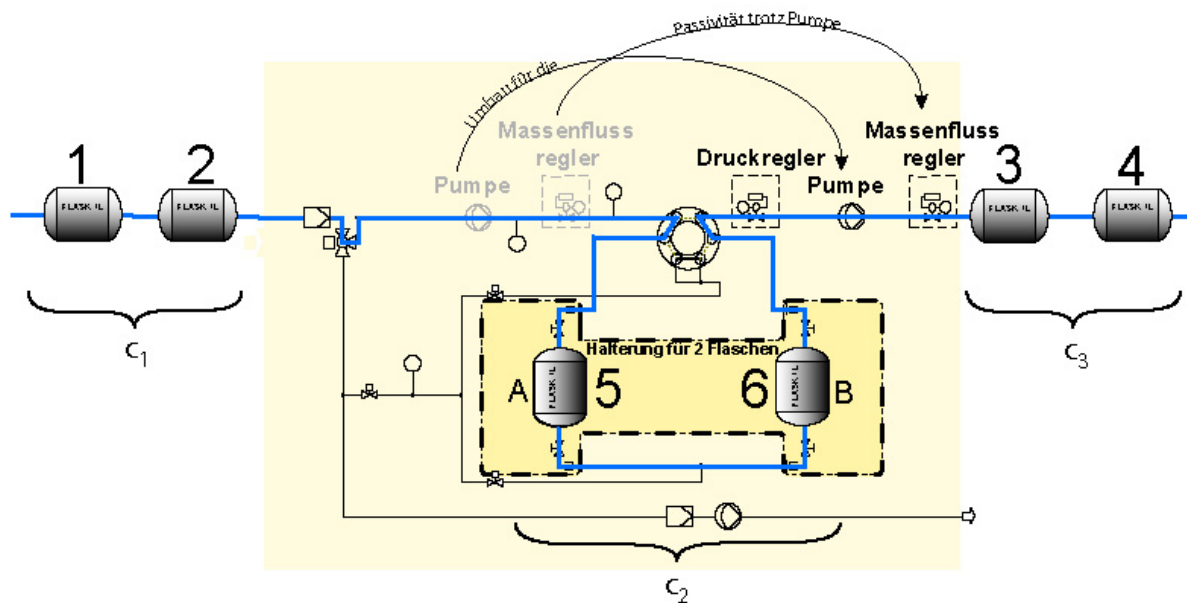


Abbildung 13: Das Luftprobennahmesystem in der Konditionier-Reihe

In einem Vorexperiment wurde ermittelt, welchen Messwert der Druck- und der Massenflussregler ohne die Pumpe registrieren. Auf diesen Wert wurden die Sollwerte von Druck- und Massenflussregler dann mit dem Betrieb der Pumpe eingestellt.

Jeweils zwei Probenbehälter sind an den verschiedenen Positionen relativ zum Luftprobennahmesystem positioniert. Die Reihe der 5 Probenbehälter (Pb) der Konditionieranlage (Abb.4) wurde im Experiment durch die Sequenz Pb-Pb-Luftprobennahmesystem-Pb-Pb ersetzt. Die Sequenz beinhaltet zum Teil 6 Probenbehälter wie in Abbildung 13, zum Teil wurden nur die Positionen 1, 2, 3 und 4 bestückt und die Positionen 5 und 6 überbrückt.

Außerdem wurden zum Vergleich drei Experimente (S1-S3) durchgeführt, in denen wie bei der Konditionierung der Probenbehälter 5 Probenbehälter hintereinander in einer Reihe durchspült wurden.

Da trockenes Tauchgas verwendet wurde, wurden im Luftprobennahmesystem keine Trockenvorrichtungen eingebaut. Deren Charakterisierung bezüglich Veränderung der Sauerstoffkonzentration wird in Kapitel 6 vorgenommen. Einzige Trockenvorrichtung im gesamten Aufbau ist die Magnesiumperchloratkartusche der Konditionieranlage (Abb. 4)

In den Experimenten werden 3 verschiedene Hochdruckzylinder mit Tauchgas verwendet (im Folgenden mit Tank 1, 2 und 3 benannt). Tank 1 besteht aus Stahl, Tank 2 und 3 aus Aluminium. Das System wurde 30 min bei einem Massenfluss von 3 Nl/min mit Luft aus dem jeweiligen Hochdruckzylinder gespült. Anschließend wurde die Konzentration von Sauerstoff und Argon in den Proben am Massenspektrometer gemessen.

In manchen Probenbehältern wurde nach dem Experiment in der Konditionieranlage vor der Messung am Massenspektrometer ein erhöhter Innendruck festgestellt. Statt der im Normalfall während dieses Experiments vorliegenden 2.3 bar wurden dort bis zu 3.0 bar gemessen. Der Überdruck wurde mit einer Pumpe abgelassen. Dieses Vorgehen könnte zu einer Fraktionierung der verbleibenden Luft geführt haben. Eine solche Fraktionierung würde sich aufgrund des größeren Massenverhältnisses im Ar/N_2 - Verhältnis um ein Vielfaches deutlicher zeigen als im O_2/N_2 - Verhältnis (Blaine and Keeling, 2005). Sämtliche dabei möglichen Effekte (Druckgradient, Knudsen-Diffusion, Kap. 2.2) würden zu einer Erhöhung der Sauerstoff- bzw. Argonkonzentration im Probenbehälter führen.

Die Anomalie im Innendruck der Probenbehälter entstand durch das Schließen der Probenbehälterverschlüsse vor der Schaltung des Mehrwegeventils. Dieses Vorgehen wurde bei weniger als der Hälfte der Sequenzen angewendet. Es ist jedoch im Nachhinein nicht mehr rekonstruierbar, bei welcher Sequenz das Mehrwegeventil erst zum Schluss geschlossen wurde und somit dieser Effekt auftrat. Die Probenbehälter wurden in der Reihenfolge 4, 3, 6, 5, 2, 1 (Abb. 13) geschlossen und sind damit in umgekehrter Ordnung von dem Effekt betroffen.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Weiterverarbeitung der Rohdaten des Massenspektrometers

Am Massenspektrometer wurden m mal n Einzelmessungen durchgeführt (hier war $n = 20$ und $m = 2$). Als Ergebnis der gesamten Analyse am Massenspektrometer wurden m Mittelwerte M_i ($i = 1..m$) mit ihren Standardabweichungen σ_{M_i} ausgegeben. Der Mittelwert M_P dieser m Mittelwerte M_i wurde als der Messwert der Probe benutzt. Der Fehler σ_{M_P} des Messwertes M_P wurde aus den M_i und σ_{M_i} mit Gleichung 28 berechnet. In Abbildung 14 sind die Fehler σ_{M_P} der einzelnen Proben dargestellt.

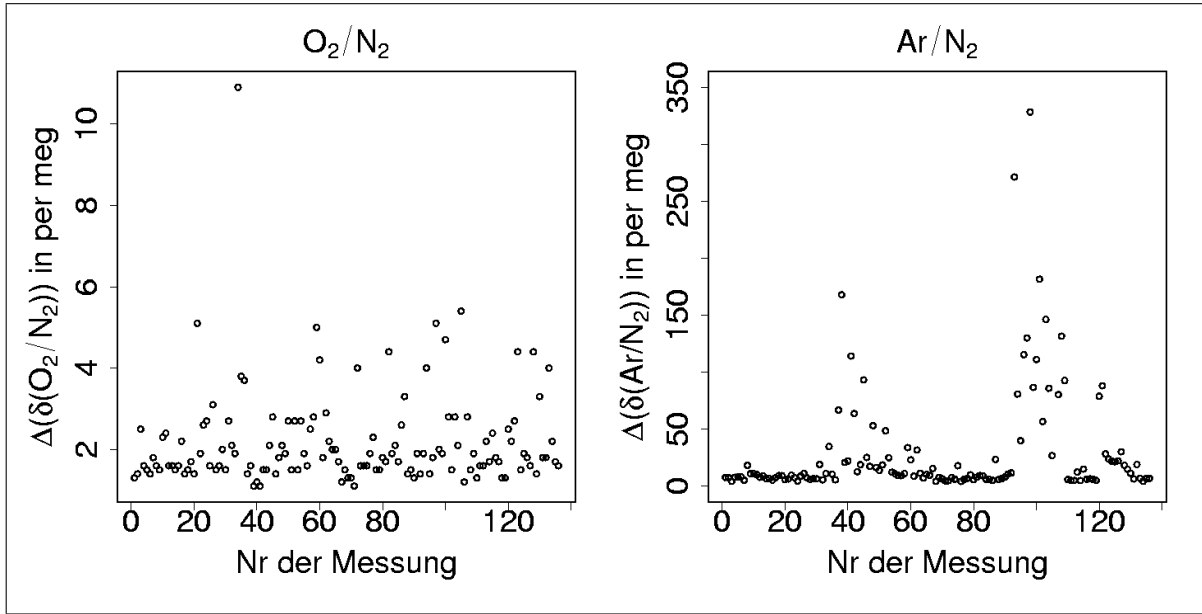


Abbildung 14: Fehler σ_{M_P} der einzelnen Proben am Massenspektrometer während des Experiments in der Konditionieranlage

Man kann erkennen, dass der Großteil der Fehler klein ist gegen die größten Fehler. Die Ausreißer signalisieren ein Problem beim Messvorgang. Es gab zweimal während der Versuchsreihe einen Fehler in der Ionenquelle (Filament) des Massenspektrometers, der zur Folge hatte, dass es zu unkontrollierten Entladungen kam. Diese wirken sich fast ausschließlich auf die empfindlichere Argonmessung aus.

5.2.2 Vergleich der Sequenzen untereinander und mit den Messungen der Hochdruckzylinder am Massenspektrometer

Die Sauerstoff- und Argonkonzentrationen der Hochdruckzylinder 2 und 3 wurden vor (v) und nach (n) den Experimenten direkt am Massenspektrometer gemessen. Das Ergebnis ist je ein Mittelwert mit seiner Standardabweichung. Außerdem wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Messwerte M_P innerhalb der Sequenz (1-13, S1-S3) berechnet.

In den einzelnen Diagrammen in Abbildung 15 sind alle Messungen der drei Hochdruckzylinder dargestellt: die Experimente S1-S3, die Sequenzen mit dem Luftprobennahmesystem (1-13) und die Messungen der Hochdruckzylinder direkt am Massenspektrometer vor (v) und nach (n) den anderen Experimenten. Die Abfolge der Experimente an der x-Achse stellt die zeitliche Abfolge der Durchführung der verschiedenen Experimente dar.

Bei den Einheiten auf den y-Achsen der Diagramme in Abbildung 15 handelt es sich um relative Änderungen. Die Nulllinien sind willkürlich gewählt und liegen für Sauerstoff bei

-1285, -235 und -685 per meg und für Argon bei +2400, +400 und -1550 per meg auf der Vergleichsskala. Die Konzentrationen in den Hochdruckzylindern weichen also signifikant voneinander ab.

Die Standardabweichungen sind innerhalb einer Sequenz meist kleiner als die Unterschiede zwischen den verschiedenen Messungen des Gases aus demselben Hochdruckzylinder. Aus diesem Grund und aufgrund der signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Hochdruckzylindern muss zum Zwecke der Vergleichbarkeit der verschiedenen Sequenzen eine Normierung durchgeführt werden.

Abbildung 15 zeigt weiterhin eine Differenz zwischen den Messungen des Zylinders am Massenspektrometer und den Messungen der Probenbehälter mit demselben Gas nach dem Befüllen in der Konditionieranlage. Die Messwerte in den Probenbehältern liegen eher oberhalb der Tank-Messwerte, es gibt also eher eine Anreicherung von Sauerstoff bzw. Argon in den Probenbehältern.

Beim Stahlzylinder beträgt die Abweichung in der Sauerstoffkonzentration zwischen den einzelnen Messungen rund 60 per meg, hingegen sind die Abweichungen bei den Aluminiumzylindern weniger als 30 per meg. Die Aluminiumzylinder sind also in ihrer Signatur stabiler als die Stahlzylinder. Diese Messung bestätigt eine Erfahrung, nach der die Schwankung von Stahltanks größer ist als die von Aluminiumtanks (Brand, p.M.).

5.2.3 Austauschexperimente mit dem Luftprobennahmesystem

In diesem Kapitel werden die Sequenzen mit dem Luftprobennahmesystem genauer betrachtet. Zur Normierung wurde jeweils die Differenz aller Messwerte einer Sequenz zum letzten in der Sequenz, (Abbildung 13 Nr. 4) berechnet. Der letzte in der Reihe wurde als Referenz gewählt, da dieser im Falle der Druckanomalie am wenigsten von der Fraktionierung betroffen wäre.

In einer Sequenz befanden sich jeweils zwei Probenbehälter an der gleichen Position relativ zum Luftprobennahmesystem. Sie besitzen per Definition "dieselbe" Konzentration, dh. ihre Schwankung spiegelt den Messfehler wider. Von diesen jeweils zwei Proben wurde der Paarmittelwert C_1 der Proben vor, C_2 der Proben in und C_3 , der Proben nach dem Luftprobennahmesystem gebildet (vergl. Abb. 13). Der Fehler des Mittelwertes wurde mit Gleichung 28 (Kap. 2) berechnet. Die eventuelle Druckanomalie wirkt sich vergrößernd auf die Fehler der Paarmittelwerte aus, da die einzelnen Probenbehälter in der Reihe unterschiedlich vom Effekt betroffen sind. Die Paarmittelwerte mit großen Fehlern dürfen daher in der Auswertung entsprechend weniger berücksichtigt werden. Zu diesem Zwecke werden die fehlergewichteten Mittelwerte der Paarmittelwerte gebildet.

In Abbildung 16 sind die Paarmittelwerte (schwarz) über der Relativposition zum Luftprobennahmesystem dargestellt. Für die Relativpositionen wurden die fehlergewichteten Mittelwerte \bar{C}_1 , \bar{C}_2 und \bar{C}_3 mit Gleichung 31 und der dazugehörige Fehler mit Gleichung 36

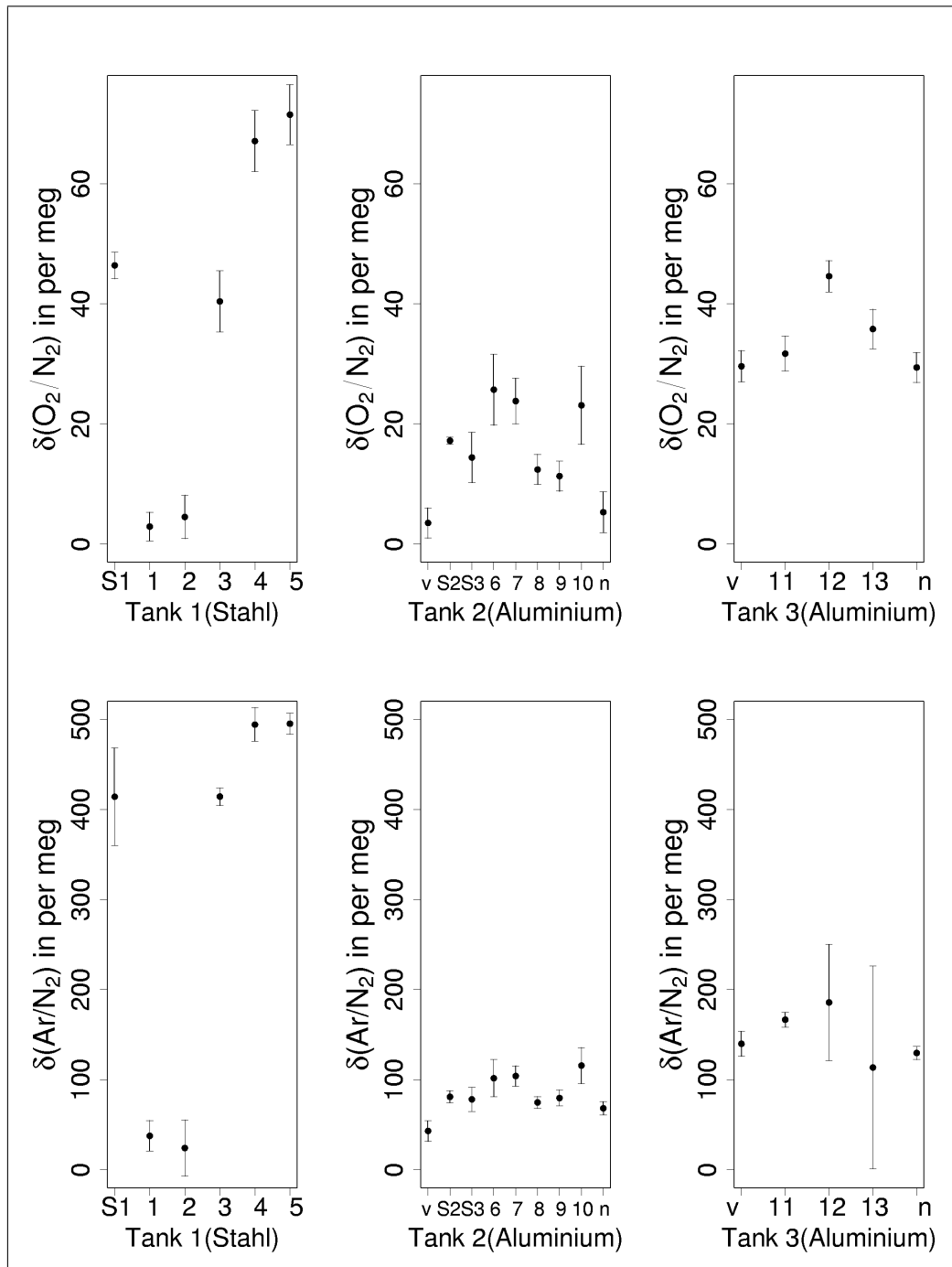


Abbildung 15: Mittelwerte und Standardabweichungen innerhalb der verschiedenen Sequenzen sowie der Messungen der Hochdruckzylinder selbst am Massenspektrometer

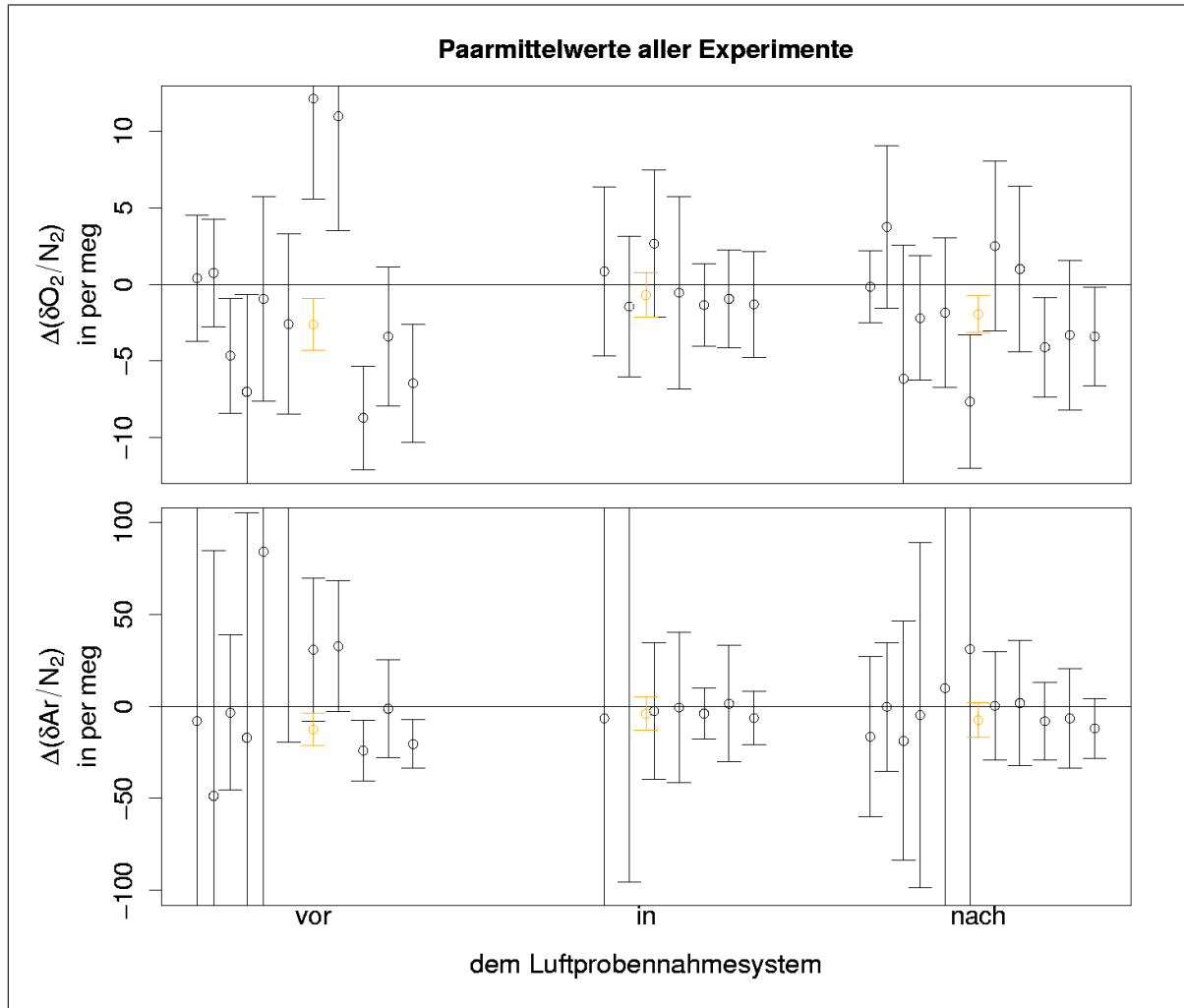


Abbildung 16: Die Paarmittelwerte C_i (schwarz) aus den jeweils zwei Messwerten mit gleicher Relativposition zum Luftprobennahmesystem. Aus den Paarmittelwerten C_i wurde der fehlergewichtete Positionsmittelwert $\overline{C_i}$ errechnet (orange)

berechnet. Die fehlergewichteten Mittelwerte für jede Relativposition sind in Abbildung 16 in orange eingezeichnet.

Tabelle 4. Fehlergewichtete Mittel der positionsbezogenen Paarmittelwerte

Pos	O ₂ /N ₂ [per meg]	Ar/N ₂ [per meg]
vor LPNS	-2.6±1.7	-12.6±8.7
in LPNS	-0.7±1.5	-4.0±9.0
nach LPNS	-1.9±1.2	-7.6±9.4

Die Differenz der Positionsmittelwerte \overline{C}_1 und \overline{C}_2 sagt aus, ob und in welchem Maße die ins Luftprobennahmesystem hereinströmende Luft bezüglich ihres O₂/N₂-Verhältnisses durch das Luftprobennahmesystem verändert wurde. Der Fehler der Differenz berechnet sich aus Gleichung 25 für voneinander unabhängige Messwerte (Cov=0). Man erhält:

$$\overline{C}_1 - \overline{C}_2 = -(1.9 \pm 2.2) \text{ per meg O}_2/\text{N}_2 \quad (42)$$

Die Differenzen der Positionsmittelwerte \overline{C}_2 und \overline{C}_3 sowie \overline{C}_1 und \overline{C}_3 ergeben ebensowenig signifikante Unterschiede. Dasselbe gilt für die Argonkonzentration. Mit der Genauigkeit von 2.2 per meg kann also die Aussage getroffen werden, dass das Luftprobennahmesystem keinen Einfluss auf das O₂/N₂-Verhältnis der hindurchströmenden Luft ausübt.

6 Kontinuierliche Sauerstoffmessungen

Das in diesem Kapitel beschriebene Experiment hat das Ziel, den Einfluss eines Bauteils auf die Sauerstoffkonzentration der hindurchfließenden Luft zu messen. Dazu wird mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Messgerät zur kontinuierlichen Messung der Sauerstoffkonzentration, dem "Oxzilla", gearbeitet. Ein experimenteller Aufbau wird beschrieben, der durch Kombination von zwei 4/2-Wege-Ventilen in den Zuleitungen eine von der Drift des Oxzillas unabhängige Messung des Bauteileinflusses ermöglicht.

6.1 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 17 ist der verwendete Aufbau schematisch dargestellt. Die Luft wird von zwei Hochdruckzylindern in die Zuleitungen des Oxzillas eingespeist. Die Reduzierung des Druckes findet über manuell justierbare Nadelventile statt, deren Einstellung über zwei Massenflussmesser (FM1 und FM2) kontrolliert wird. Der Massenfluss wird in beiden Leitungen auf etwa 300 Nml/min eingestellt. Die Zuleitungen sind flussabwärts der Nadelventile durch zwei 4/2-Wege-Ventile verschaltet. Bei Schaltung der Ventile darf sich der Massenfluss nicht ändern, da die Messung des Oxzilla vom Massenfluss abhängig ist. Die Nadelventile sind daher so weit geschlossen, dass sie eine kritische Düse bilden. Der Massenfluss einer kritischen Düse ist unabhängig vom Nachdruck, dadurch bleibt der Massenfluss bei Schaltung der Ventile konstant.

In einer Leitung befindet sich zwischen den 4/2-Wege-Ventilen das zu untersuchende Bauteil. Der Aufbau wird über einen Datenlogger (CR1000, Campbell Scientific) gesteuert, der ebenfalls einmal pro Sekunde die Messwerte aufzeichnet.

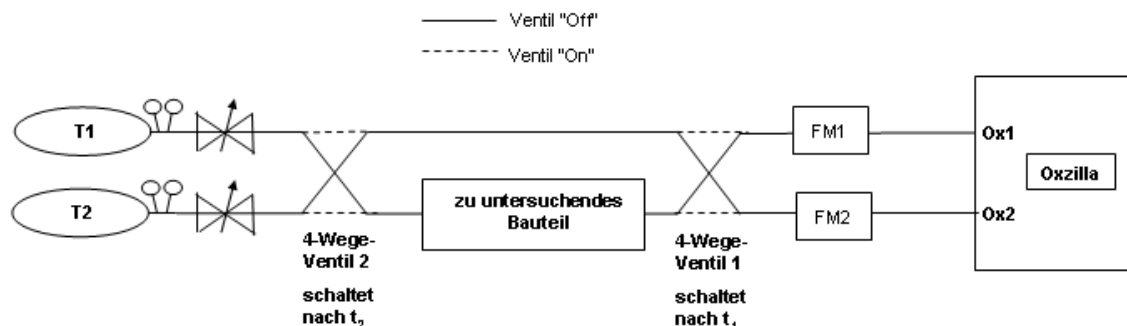


Abbildung 17: Experimenteller Aufbau der Experimente zur Bestimmung des Einflusses eines Elementes x auf die Sauerstoffkonzentration der hindurchströmenden Luft

Es gibt 4 mögliche Kombinationen der beiden Ventilstellungen. Damit gibt es auch 4 Möglichkeiten, die Luft welchen Hochdruckzylinders die Messzelle erreicht und ob sie

vorher durch das zu untersuchende Bauteil geströmt ist oder nicht. Ventil 1 wird viermal so schnell geschaltet wie Ventil 2, z.B. $t_1 = 60$ s, $t_2 = 240$ s. T1 und T2 sind die beiden Hochdruckzylinder, der Zusatz S bedeutet Strömung durch das zu untersuchende Bauteil. Damit ergibt sich folgende Sequenz in den beiden Messzellen des Oxzilla:

$$\text{Ox1} : \text{T1S, T2, T1S, T2 - T1, T2S, T1, T2S} \quad (43)$$

$$\text{Ox2} : \text{T2, T1S, T2, T1S - T2S, T1, T2S, T1} \quad (44)$$

Dabei bedeutet „,” das Schalten von Ventil 2, und „-” das Schalten von Ventil 1 und 2 gleichzeitig.

In Abbildung 18 ist der am Flussmesser FM1 gemessene Massenfluss über der Zeit dargestellt. Da die Ventile währenddessen zyklisch schalten, misst der Flussmesser abwechselnd den Massenfluss beider Zuleitungen. In der kompakten Darstellung 18 sieht man dadurch den Verlauf der Massenflüsse beider Zuleitungen. Die Nadelventile zeigen eine leichte Drift.

Als Alternative zu den Nadelventilen wurde mit Massenflussreglern (MKS) experimentiert. Diese zeigen jedoch größere Schwankungen und regeln in Abhängigkeit vom Nachdruck, daher wurden für dieses Experiment die stabileren Nadelventile bevorzugt. Vor dem

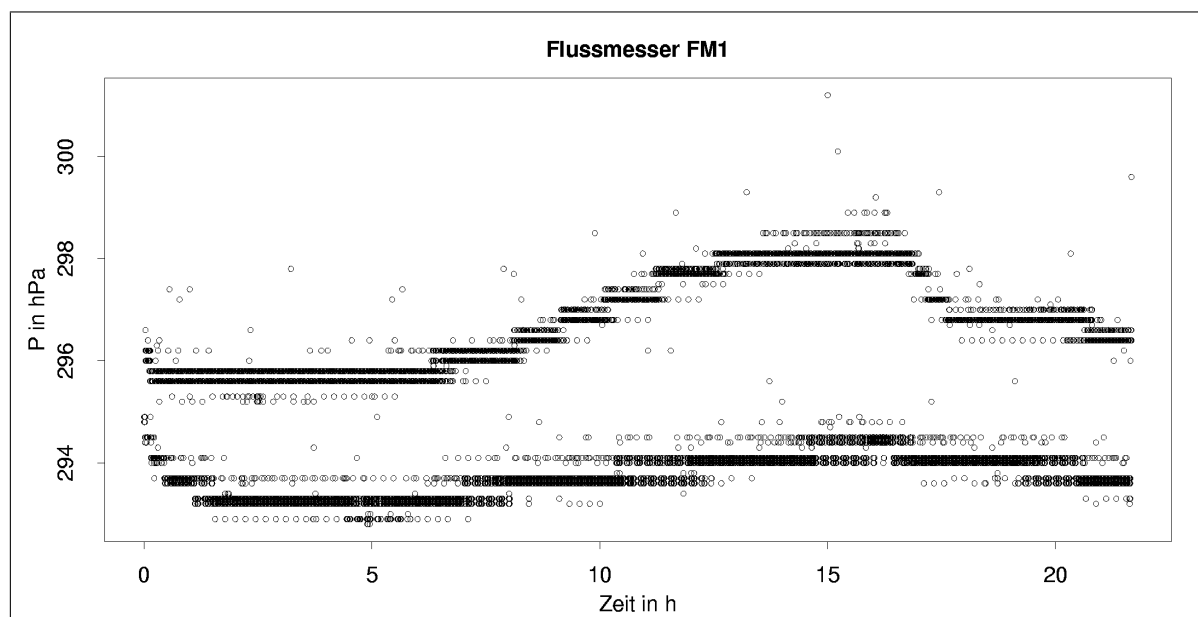


Abbildung 18: Der Verlauf des Massenflusses am FM1 während einer Langzeitmessung

Experiment wurde die Leckrate des Bauteils gemessen. Dazu wurde der in Abbildung 19 dargestellte Aufbau verwendet. Der Druckminderer am Hochdruckzylinder wurde kurz geöffnet, bis sich in allen Leitungen 4 bar Überdruck eingestellt hatten. Anschließend wird die Hochdruckleitung durch manuelles Schalten des 3/2-Wege-Ventils V3 belüftet.

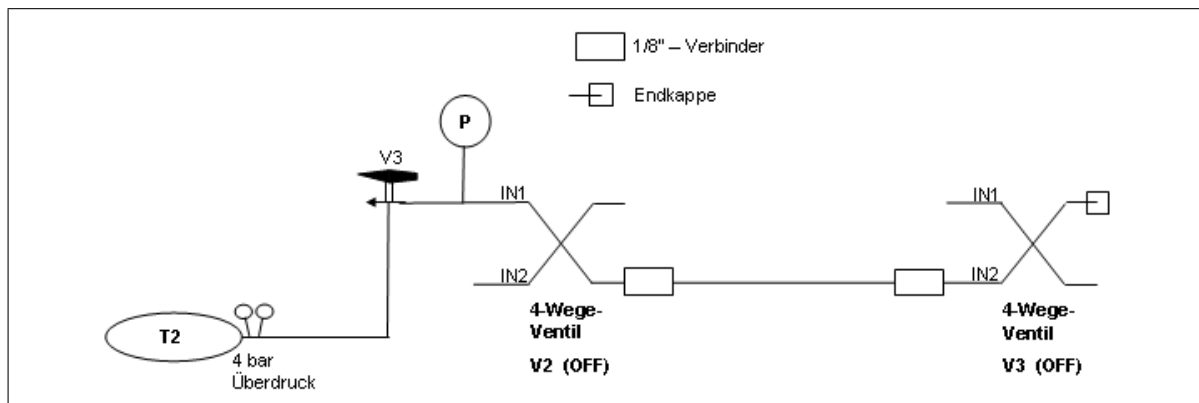


Abbildung 19: Aufbau zum Lecktest des zu untersuchenden Bauteils.

Der Druckverlust $p(t)$ wurde über eine Zeit von 30 min gemessen. Mit dem Innenvolumen V des Bauteils konnte dann aus der Gleichung

$$f_m = \frac{\Delta p(t) \cdot V}{\Delta t \cdot p_0} \quad (45)$$

der Fluss durch das Leck bestimmt werden. Dabei wurde $p(t)$ linear genähert und der Außendruck durch $p_0 = 1$ bar abgeschätzt. Die Differenz der Leckraten bei Schaltung beider Ventile auf "Off" oder "On" beträgt nicht mehr als $20 \mu\text{l}/\text{min}$. Das Ergebnis gilt für den Innendruck von 5 bar. Die gleichen Lecks haben während des eigentlichen Experiments aufgrund des niedrigeren Innendrucks von ca. 1.3 bar niedrigere Leckraten. Der Zusammenhang zwischen Leckrate und Innendruck ist stark von der (im Allgemeinen unbekannten) Form des Lecks abhängig. Es gibt zwar Näherungen für spezielle Ansätze (vergl. Kap. 4), diese führen jedoch zu ganz unterschiedlichen Ergebnissen: Eine Leckrate von $10 \mu\text{l}/\text{min}$ bei einem Innendruck von 1.3 bar würde sich bei hohem Druck (5 bar) nach Gleichung ?? in einer Leckrate von ca. $60 \mu\text{l}/\text{min}$, nach Gleichung 38 in einer Leckrate von ca. $500 \mu\text{l}/\text{min}$ zeigen. Für die Vergleiche der Leckraten der verschiedenen Bauteile werden deshalb die gemessenen Leckraten bei hohen Drücken benutzt. Wäre die Leckrate von $10 \mu\text{m}$ durch reine Knudsendiffusion hervorgerufen, hätte das bereits eine Fraktionierung von 2 per meg zur Folge.

16 bei reiner Knudsendiffusion und einem Massenfluss von $300 \text{Nml}/\text{min}$ eine Fraktionierung von 2 per meg zur Folge hätte, würde sich nach Gleichung

6.2 Berechnung des Bauteil - Einflusses

Der Sauerstoffmesswert wird von drei zeitlich veränderlichen Größen beeinflusst. Dies sind die Drift der Oxzilla-Messung (bis zu 200 ppm in 10h, siehe Kap.3), der nicht konstante Massenfluss aufgrund der instabilen Nadelventile (bis zu 4 ppm in 10h, siehe Abbildung

18) und die variable Sauerstoffkonzentration aus den Hochdruckzylindern (im Bereich von ca. 60 per meg = 12.5 ppm, siehe Kapitel 5.2.2). Die Berechnung des Bauteileinflusses x auf die Sauerstoffkonzentration der hindurchströmenden Luft soll unabhängig von diesen Größen durchgeführt werden. Dazu werden drei Annahmen gemacht. Erstens wird die Drift der Oxzilla-Messung linear genähert (Annahme 1). Zweitens soll die Änderung Δx des Bauteileinflusses innerhalb eines Schaltzyklus vernachlässigbar klein sein (Annahme 2). Drittens wird angenommen, dass eine Differenz in den Hochdruckzylindern oder den Massenflüssen innerhalb eines Schaltzyklus des Ventil 2 zu annähernd der gleichen Verschiebung in beiden Messzellen führt (Annahme 3).

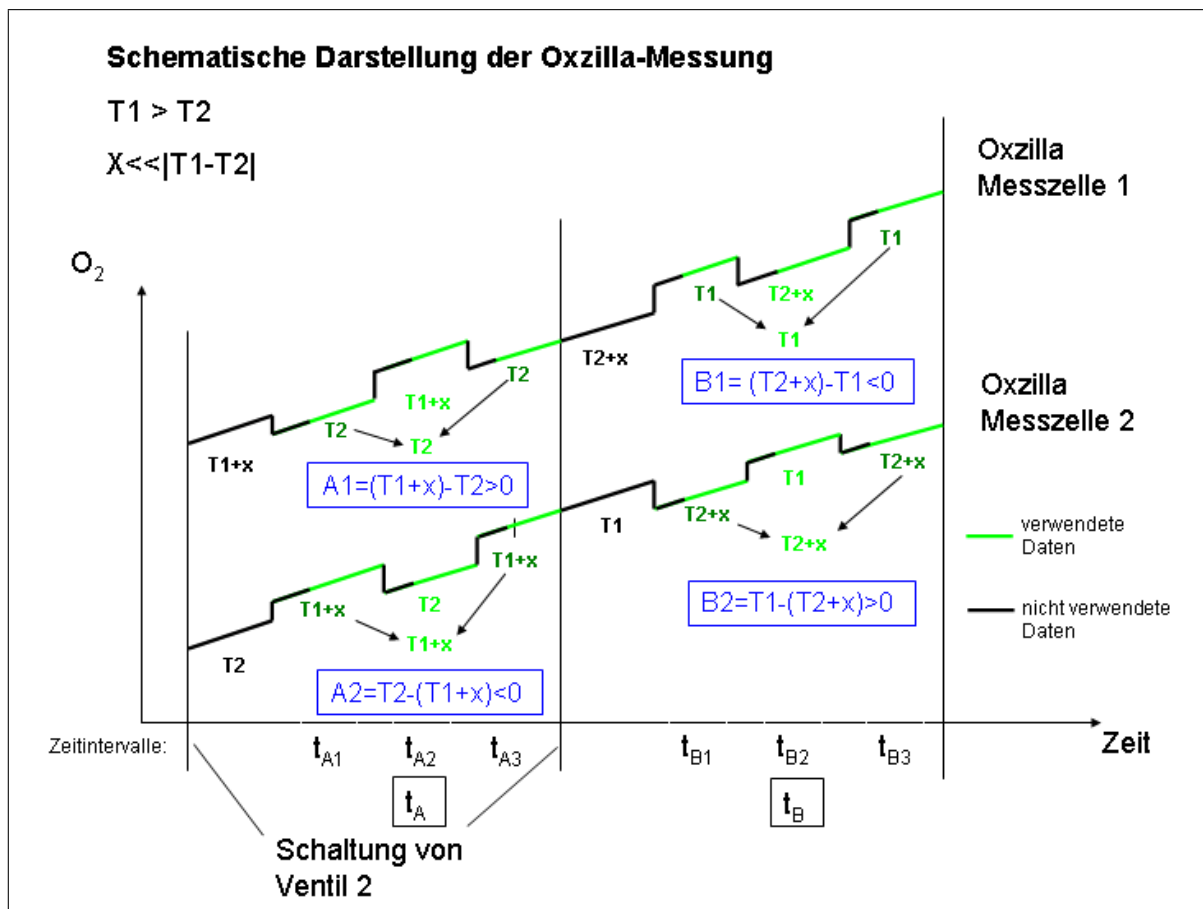


Abbildung 20: Zur Veranschulichung der Berechnung des Bauteileinflusses x aus den Rohdaten des Oxzillas

Abbildung 20 zeigt schematisch, wie mit den Rohdaten der Sauerstoffmessung verfahren wird. Dargestellt ist ein ganzer Schaltzyklus des Ventil 2. Innerhalb eines Halbzyklus von Ventil 2 schaltet Ventil 1 viermal.

Nach dem Schalten der Ventile muss eine gewisse Equilibrierungszeit berücksichtigt werden, in denen die Luft in den Zuleitungen zwischen Ventil und Messzellen sowie in den Messzellen ausgetauscht wird. Zur Berechnung werden, wie in Abbildung 20 dargestellt,

die Messwerte aus dem ersten Intervall nach Schalten des Ventils 2 und die Messwerte in der Equilibrierungszeit des Ventil 1 nicht verwendet. Aus den restlichen Sauerstoffkonzentrationen der Messzellen $Ox1$ und $Ox2$ wird jeweils der Mittelwert während einer Ventilstellung berechnet und im Folgenden als "Messwert T2, T1S, T1 usw." bezeichnet. Aus dem ersten und dritten dieser Messwerte wird der Mittelwert gebildet. In Messzelle 1, Zeitintervall t_A ist dies $\overline{T2} = [T2(t_{A1}) + T2(t_{A3})]/2$. Dieser Mittelwert $\overline{T2}$ entspricht mit Annahme 1 genau dem Messwert $T2(t_{A2})$, der zur Zeit t_{A2} der Aufnahme des Messwertes T1S aufgenommen worden wäre.

Die Differenz $T1S - \overline{T2}$ und die Analogien im Zeitintervall t_B bzw. der zweiten Leitung sind von der Drift des Oxzillas unabhängig. Sie werden mit A1, A2, B1 und B2 bezeichnet, vergl. Abbildung 20. Somit erhält man aus dem ersten Halbzyklus des Ventils 2 (Ventil 2 in Stellung "Off"):

$$A1 = T1S_{Ox1} - \overline{T2_{Ox1}} \text{ in Messzelle 1 (Ox1)} \quad (46a)$$

$$A2 = T2_{Ox2} - \overline{T1S_{Ox2}} \text{ in Messzelle 2 (Ox2)} \quad (46b)$$

Aus dem zweiten Halbzyklus des Ventils 2 (Ventil 2 in Stellung "On") erhält man:

$$B1 = T2S_{Ox1} - \overline{T1_{Ox1}} \text{ in Messzelle 1 (Ox1)} \quad (47)$$

$$B2 = T1_{Ox2} - \overline{T2S_{Ox2}} \text{ in Messzelle 2 (Ox2)} \quad (48)$$

Unter der Annahme, dass das Bauteil in beiden Leitungen und zu allen Zeiten innerhalb eines Schaltzyklus dieselbe Verschiebung x in der Sauerstoffkonzentration verursacht (Annahme 2), kann man diese Verschiebung angeben als :

$$T1S_{Ox1} = T1_{Ox1} + x \text{ und } T2S_{Ox2} = T2_{Ox2} + x \quad (49)$$

Genaugenommen müsste dabei zwischen den gemessenen Verschiebungen x_{Ox1} oder x_{Ox2} , die wie alle Messwerte des Oxzillas stark flussabhängig und somit unterschiedlich sind, und der realen Verschiebung x unterschieden werden. Als obere Grenze für den Betrag von x kann 20 ppm abgeschätzt werden, x beträgt also maximal ein Zehntausendstel des Messwertes. Die Flussabhängigkeit von x liegt damit bei $1/10000 \cdot 10$ ppm pro ml/min, also 1 ppm pro 1 l/min Flussänderung und kann vernachlässigt werden.

Einsetzen von Gleichung 49 in Gleichung 46a ergibt:

$$A1 = T1_{Ox1}(t_A) + x - \overline{T2_{Ox1}}(t_A) \quad (50)$$

$$A2 = T2_{Ox2}(t_A) - \overline{T1_{Ox2} + x}(t_A) \quad (51)$$

$$B1 = T2_{Ox1}(t_B) + x - \overline{T1_{Ox1}}(t_B) \quad (52)$$

$$B2 = T1_{Ox2}(t_B) - \overline{T2_{Ox2} + x}(t_B) \quad (53)$$

Weiterhin gilt aufgrund der Annahme 2:

$$\overline{T2_{Ox2} + x} = \overline{T2_{Ox2}} + x \quad (54)$$

Als nächstes wird die Summe von A1 und B1 bzw. A2 und B2 gebildet, dabei ist auf den Zeitpunkt der Messung zu achten:

$$\text{Messzelle 1 (Ox1): } A1 + B1 = T1_{Ox1}(t_A) - \overline{T2_{Ox1}}(t_A) + T2_{Ox1}(t_B) - \overline{T1_{Ox1}}(t_B) + 2x \quad (55a)$$

$$\text{Messzelle 2 (Ox2): } A2 + B2 = T2_{Ox2}(t_A) - \overline{T1_{Ox2}}(t_A) + T1_{Ox2}(t_B) - \overline{T2_{Ox2}}(t_B) - 2x \quad (55b)$$

In den Gleichungen 55a und 55b taucht die Differenz $(T1-T2)_{Ox}(t)$ der Hochdruckzylinder zu beiden Zeiten und in beiden Messzellen auf. Die Differenz der Hochdruckzylinder kann zu zwei verschiedenen Zeiten unterschiedlich sein. Dieser Unterschied kann erstens durch eine Drift der tatsächlich von den Hochdruckzylindern ausgegebenen Sauerstoffkonzentration entstehen (Vergl. Kap 5.2.2). Zweitens kann eine nichtparallele Änderung der beiden Massenflüsse aufgrund der leicht instabilen Nadelventile zu einer Änderung der in den Messzellen wahrgenommenen Differenz der Hochdruckzylinder führen. Die zeitliche Änderung der Differenz der Hochdruckzylinder ist $\Delta_t(T1-T2) = (T1-T2)(t_A) - (T1-T2)(t_B)$. Die Summen $A1 + B1$ und $A2 + B2$ sind unabhängig von der Differenz der Hochdruckzylinder und nur noch abhängig von der zeitlichen Änderung:

$$A1 + B1 = \Delta_t(T1 - T2)_{Ox1} + 2x \quad (56)$$

$$A2 + B2 = \Delta_t(T1 - T2)_{Ox2} - 2x \quad (57)$$

Die zeitliche Änderung $\Delta_t(T1 - T2)$ geht in beide Gleichungen mit umgekehrtem Vorzeichen ein. Daher werden die Gleichungen 55a und 55b subtrahiert, um die Berechnung des Wertes von x unabhängig von $\Delta_t(T1 - T2)$ zu machen.

$$x = \frac{A1 + B1 - (A2 + B2)}{4} \quad (58)$$

Dabei geht man von der gleichen Verschiebung der Sauerstoffkonzentration aufgrund der zeitlichen Änderung der Differenz in beiden Messzellen aus, $\Delta_t(T1 - T2)_{Ox1} = \Delta_t(T1 - T2)_{Ox2}$ (Annahme 3). Um diese Annahme zu rechtfertigen, soll nun eine Abschätzung der Größenordnung von $\Delta_t(T1 - T2)_{Ox1} - \Delta_t(T1 - T2)_{Ox2}$ gemacht werden. Die Abhängigkeit der beiden Messzellen vom Massenfluss unterscheidet sich maximal um 1ppm pro ml/min Massenflussdifferenz. Der Fluss durch die Nadelventile driftet höchstens um 0.4 ml während eines Ventilzyklus (480 min). Also ist der Fehler, den man dadurch mit Annahme 3 macht, nicht größer als 0.4 ppm. Die Tanks können aber auch ihre Sauerstoffsignatur ändern. Die Messwerte in Messzelle 1 und 2 unterscheiden sich nach fünfzigstündiger Messung um weniger als 0.1%. Dies bedeutet, dass sie sich in ihrer Drift auf einer großen Zeitskala um weniger als 0.1% unterscheiden, eventuelle unterschiedliche Bewegungen mitteln sich also bei statistischer Behandlung heraus. Somit ist der durch Annahme 3 entstandene Fehler maximal $10 \text{ ppm} * 0.1 \% = 0.01 \text{ ppm}$, damit ist die Annahme gerechtfertigt.

Die Berechnung des Bauteileinflusses x kann somit unabhängig von den eingangs genannten variablen Größen ausgeführt werden. Die Abweichung der realen Drift vom linearen Verlauf (Annahme 1) stellt eine statistische Schwankung dar, die durch vielfache Wiederholung der Messreihe herausgemittelt werden kann.

6.3 Ergebnisse

Das Experiment wurde mit der gefüllten Magnesiumperchloratkartusche aus dem Luftprobennahmesystem, mit der Haupteinheit des Luftprobennahmesystems und zum Vergleich mit einem 1/8" Edelstahlrohr durchgeführt. Diese Bauteile wurden einzeln an die Stelle des "zu untersuchenden Bauteils" in 17 eingebaut. Der Schaltzyklus der Ventile wurde viele Male durchlaufen. In Tabelle 5 sind die Experimente aufgeführt. Zur Untersuchung, ob es einen messbaren Einfluss von Lecks mit Knudsen-Diffusion (siehe Kapitel 2) gibt, ist die Betrachtung des Experiments bei verschiedenen Leckraten sinnvoll.

Tabelle 5. Untersuchte Bauteile, Schaltzeiten der Ventile, Anzahl durchgeführter Schaltzyklen und Leckrate

Nr	Bauteil	t_1 [s]	t_2 [s]	Anz.	Leckrate [N μ l/min]
1	Mg(ClO ₄) ₂	100	400	84	540
2	Mg(ClO ₄) ₂	60	240	124	107
3	Mg(ClO ₄) ₂	60	240	83	58
4	LPNS	60	240	458	2500
5	LPNS	240	960	114	2500
6	1/8" Rohr	60	240	99	24

Das Experiment wurde mit Mg(ClO₄)₂ dreimal mit verschiedenen Leckraten durchgeführt. Die Leckrate des ersten Experiments ist so hoch, weil die Dichtringe in der Kartusche mit einigen Fasern der filternden Glaswolle kontaminiert waren und somit nicht richtig dichteten.

Die Leckrate des Luftprobennahmesystems (LPNS) ist relativ hoch. Das kommt daher, dass sich im Luftweg durch das Luftprobennahmesystem 15 Bauteile befinden, die mit je zwei Anschlüssen an den Zuleitungen befestigt sind. Jeder dieser Anschlüsse stellt eine potentielle Leckstelle dar.

Die Equilibrierungszeit nach dem Schalten eines Ventils bestimmt das Zeitfenster, innerhalb dessen die sekundlich aufgenommenen Sauerstoffkonzentrationen zu einem Messwert zusammengefasst werden. Die untere Grenze uG des Zeitfensters ist das Ende der Equilibrierungszeit. Die obere Grenze des Zeitfensters ist der Zeitpunkt der nächsten Schaltung. Um die Equilibrierungszeit zu ermitteln wurde die Berechnung des x-Wertes für variable untere Grenzen uG durchgeführt. In Abbildung 21 sind die Mittelwerte \bar{x} aller jeweils mit einer unteren Grenze uG berechneten x und die Standardabweichungen der Einzelwerte aufgetragen.

Nach 50s ist das System nahezu equilibriert. Das Volumen in den Leitungen zwischen Ventil 1 und den Messzellen beträgt nicht mehr als 10 ml, es ist also bei dem Massenfluss von 300 Nml/min bereits nach 2s mindestens einmal ausgetauscht. Die Ursache der langen Equilibrierungszeit muss somit vor allem im Austausch der Luft in den Messzellen oder in der Signalfortpflanzung in den Messzellen liegen. Dieser Austausch läuft nach beiden Schaltvorgängen (Ventil 1, Ventil 2) gleich schnell ab. Die Equilibrierungszeit des Ventil 2

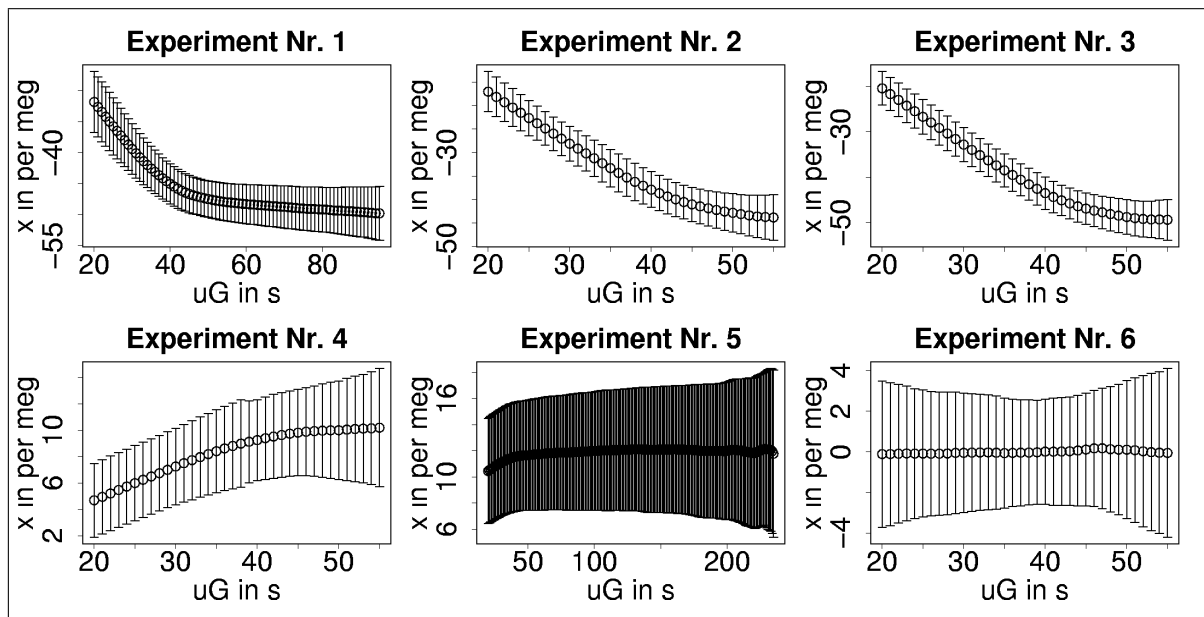


Abbildung 21: Die Berechnung des x -Wertes mit variablen unteren Grenzen uG des zur Mittelung verwendeten Zeitfensters

hängt außerdem noch vom Innenvolumen des zu untersuchenden Bauteils ab. Von den in diesem Experiment untersuchten Bauteilen hat das Luftprobennahmesystem mit ca. 50ml das größte Volumen. Um eine brauchbare Abschätzung über die Größenordnung zu erhalten muss mindestens 3 mal ausgetauscht werden ($\exp(-3)=0.049=1/20$), dies geschieht innerhalb von 30 s. Die Austauschzeit der Leitungen zwischen Ventil 2 und den Messzellen ist also in jedem Fall kleiner als die Austauschzeit der Messzellen.

In Diagramm Nr. 1 von Abbildung 21 kann man erkennen, dass es nach den 50 s noch einen leichten Trend in den x -Werten gibt. Dies deutet auf einen langsameren Austausch hin, der nur einen kleinen Teil des Volumens betrifft. Nach der Zeit von 50 s führt dieser langsamere Austausch zu einem weiteren Anstieg des Betrages des x -Wertes um 5-10%. Diese Veränderung kann nicht direkt aus Abbildung 21 entnommen werden, weil es sich bei den dort aufgetragenen werten stets um die Berechnung von der variablen Grenze bis zum nächsten Schalten handelt.

Für jeden Schaltzyklus wurde nach Gleichung 58 ein Wert für den Bauteileinfluss x berechnet. Der Mittelwert \bar{x} und dessen Standardabweichung $\Delta\bar{x}$ wurde jeweils aus allen innerhalb eines Experiments berechneten x -Werten ermittelt.

Die einzelnen x -Werte sind bei allen Experimenten bis auf Experiment Nr. 2 voneinander unabhängig. Die Standardabweichungen der Mittelwerte wurden dabei mit Gleichung 22 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgetragen. Das 1/8"-Rohr, welches zum Vergleich mit dem experimentellen Aufbau gemessen wurde, zeigt keinen Einfluss auf das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis der hindurchströmenden Luft. Hingegen ist in den Experimenten mit dem Luftprobennahmesystem und der Magnesiumperchloratkartusche

ein eindeutiger Effekt zu erkennen.

Tabelle 6. Mittelwerte der x-Werte und deren Standardabweichung

Nr	Bauteil	\bar{x} [per meg]	$\Delta\bar{x}$ [per meg]
1	Mg(ClO ₄) ₂	47.5	0.4
2	Mg(ClO ₄) ₂	(42.9)	(0.4)
3	Mg(ClO ₄) ₂	48.8	0.4
4	LPNS	10.0	0.2
5	LPNS	11.7	0.4
6	1/8" Rohr	0.0	0.3

In Experiment Nr. 2 gibt es eine leichte Drift der x-Werte. In Abbildung 22 sind die x-Werte des Experiments Nr. 2 und, stellvertretend für die anderen Berechnungen, die x-Werte des Experiments Nr. 3 aufgetragen. Die in Abbildung 22 eingezeichnete Gerade ist die lineare Näherung $x(t)$. Die Geradengleichung für Experiment Nr. 2 lautet

$$x_2(t) = (-39.3 \pm 0.6) \text{ per meg} - (0.44 \pm 0.07) \frac{\text{per meg}}{\text{h}} \cdot t \quad (59)$$

In einer Stunde gibt es also eine Drift von 0.4 per meg. Die Ursache dieser Drift ist nicht geklärt.

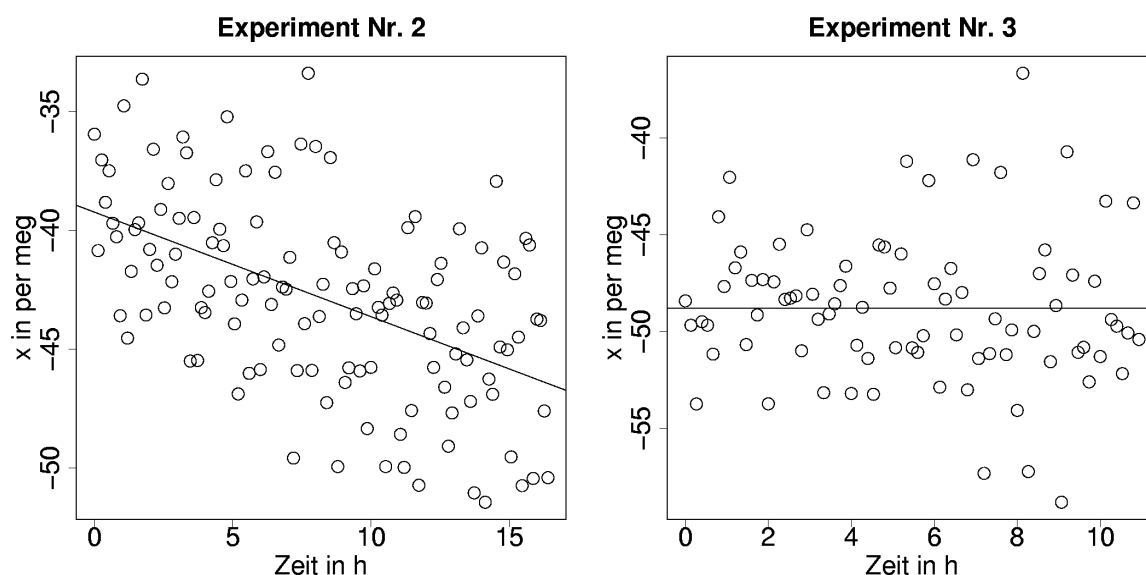


Abbildung 22: Alle x-Werte der Experimente 2 und 3 (beides Magnesiumperchlorat)

Im Folgenden werden die möglichen Ursachen der Verschiebung der Sauerstoffkonzentration betrachtet. Dies sind die Knudsendiffusion, die Permeation durch Membranen (Kap.

2) sowie eine Veränderung der Konzentration anderer Luftbestandteile. Zwischen den Experimenten Nr. 1 und 3 gab es eine signifikante Verringerung der Leckrate. Es zeigte sich aber keine vergleichbare Änderung im Betrag des x -Wertes. Knudsendiffusion tritt nur bei sehr kleinen Lecks auf. Daher könnte es rein theoretisch möglich sein, dass trotz Verringerung der Leckrate der Absolutwert der Fraktionierung durch die Knudsendiffusion gleich bleibt. Allerdings führt nach den obigen Berechnungen eine Leckrate im Hochdrucklecktest von $60 \mu\text{l}/\text{min}$ wie in Experiment 3 zu maximal 2 per meg Fraktionierung durch die Knudsendiffusion. Die Leckrate hat also, wenn überhaupt, dann nur einen kleinen Anteil am hohen Einfluss der Magnesiumperchloratkartusche auf die Sauerstoffkonzentration der hindurchströmenden Luft.

Eine andere Ursache von Fraktionierung ist die Diffusion von Luft durch die Ringe aus Viton, die zur Dichtung der Kartusche verwendet werden. Der Permeationsfluss durch die Dichtringe ist durch Gleichung 7 (Kap.2.2.2) gegeben. Um eine obere Abschätzung des Flusses durch die Vitonringe zu erhalten, werden alle Größen in Gleichung 7 durch sehr großzügige obere Grenzen, bzw. die Diffusionslänge d durch eine untere Grenze genähert. Es gilt für die Diffusionskonstante $K < 2 \cdot 10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{hPa}$ (Sturm et al., 2004), für die Fläche A eines Vitonringes des Durchmessers 4 cm $A < 10 \text{cm}^2$, für die Diffusionslänge $d > 0.01 \text{cm}$ und für die Druckdifferenz $(p_i - p_a) < 100 \text{hPa}$. Angenommen, durch die Vitonringe diffundiert nur Sauerstoff, so ist der Fluss des Sauerstoffs nach Gleichung 7 $f_{O_2} = 120 \cdot 10^{-6} \text{ml}/\text{min}$. Dieser Diffusionsfluss muss zum Fluss von ca. $f_m = 300 \text{ml}/\text{min}$ durch die Hauptleitung ins Verhältnis gesetzt werden, um die tatsächliche Ausprägung der Konzentrationsänderung zu erhalten. Es ergibt sich als großzügige obere Abschätzung des Einflusses der Diffusion $0.4 \text{ppm} = 2 \text{per meg}$. Somit ist die Diffusion durch die Vitonringe nicht Hauptursache der hohen Verschiebung.

Eine weitere mögliche Ursache der Effekte ist eine Veränderung des Wassergehaltes der Luft. Der Taupunkt der Luft aus den Hochdruckzylindern beträgt ca. -40°C . Es ist recht wahrscheinlich, dass das Magnesiumperchlorat Wasser aus der Luft des Hochdruckzylinders absorbiert. Eine Erniedrigung des Taupunktes von -40°C auf -44°C führt zu einer Änderung des Wassergehaltes um 36 ppm. Dies wiederum hat eine Änderung der gemessenen Absolutkonzentration des Sauerstoffs von $209460/1000000 \cdot 1000000 = 209460 \text{ppm}$ auf $209460/999964 \cdot 1000000 = 209467.5 \text{ppm}$ um 7.5 ppm, das sind 36 per meg, zur Folge. Durch die Messung der Absolutkonzentration des Sauerstoffs erzeugt eine Veränderung des Wassergehaltes somit einen scheinbaren Effekt. Dieser tritt bei der Messung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stickstoff im Gegensatz zur Absolutkonzentration des Sauerstoffs nicht auf und stellt somit kein Problem für die eigentliche Messung bei der Probennahme dar. Um das Experiment unabhängig vom Wasseranteil durchzuführen, müsste in beiden Leitungen der Wassergehalt gemessen und anschließend eine Korrekturrechnung durchgeführt werden.

Der Einfluss des Luftprobennahmesystems auf die hindurchströmende Luft ist mit bis zu 11.7 per meg kleiner als der des Magnesiumperchlorats. Die Differenz zwischen \bar{x} aus Experiment 4 und \bar{x} aus Experiment 5 beträgt $(1.7 \pm 0.45) \text{per meg}$. Diese Differenz könnte einerseits aufgrund einer tatsächlichen Veränderung des \bar{x} , andererseits aber auch aufgrund der unterschiedlichen Schaltzeiten entstanden sein. Die Ursache des Einflusses ist

nicht geklärt.

Dieses Experiment wurde mit einem Massenfluss von ca. 300 Nml/min durchgeführt. Während einer Messkampagne ist der Massenfluss durch die Bauteile wesentlich größer. Der Absolutwert einer Fraktionierung ist unabhängig vom Massenfluss, die Effekte sind bei geringem Fluss gesättigt. Dadurch hat ein möglicher Effekt bei höherem Massenfluss einen geringeren Anteil am Gesamtfluss. Zum Vergleich mit dem Experiment in der Konditionieranlage wurde das Ergebnis für das Luftprobennahmesystem mit dem Verhältnis beider Massenflüsse (0.3:3) multipliziert. Man erhält einen Einfluss des Luftprobennahmesystems (ohne Pumpe) von bis zu 1.2 per meg, der konsistent ist mit dem Ergebnis aus Kapitel 5. Das Luftprobennahmesystem ist somit für die Luftprobennahme mit anschließender Analyse des O_2/N_2 -Verhältnisses geeignet.

7 Trocknung der Probenluft

Zur Trocknung der Luft wurde ein Peltier-gekühlter Aluminiumblock aufgebaut und untersucht. Zum Vergleich wurde die Magnesiumperchloratkartusche getestet. Beides sind Möglichkeiten zur Trocknung der Luft während einer Flugkampagne.

7.1 Peltier-gekühlter Aluminiumblock

Ein Modell des hier nachgebauten Peltier-gekühlten Aluminiumblocks wird von der Firma Metair, die routinemäßig Forschungsflüge zur Messung von Spurengasen und Schadstoffen in der Luft durchführt, zur Trocknung der Luft im Flugzeug verwendet. Dieser Aluminiumblock ist mit Bohrungen versehen, durch die der Luftfluss geleitet wird und in denen sich das ausgefrorene Wasser absetzt. Gekühlt wird von zwei Peltierelementen (Supercool). Die Wärme auf der anderen Seite der Peltierelemente wird über eine Belüftungsanlage aus metallischen Lamellen und zwei Ventilatoren abgeführt.

Die Durchgänge des Aluminiumblocks setzen sich mit der Zeit mit Eis zu. Ist die Wasseraufnahmekapazität des Elements erreicht, steigt sein Flusswiderstand drastisch an. Um das Eis effektiv wieder abzutauen gibt es die Möglichkeit, den Aluminiumblock mit dem umgepolten Peltierelement zu heizen.

7.1.1 Abschätzung der während des Flugs benötigten maximalen Kühlleistung

Beim Ausfrieren des Wassers muss sowohl die Luft mit dem enthaltenen Wasser auf die neue Temperatur heruntergekühlt als auch die Energie aufgebracht werden, um das Wasser vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand (Sublimierungsenergie) zu bringen.

Die zum Abkühlen der Luft benötigte Leistung kann man aus der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V berechnen:

$$dQ = c_V \cdot dT, \text{ wobei für Luft gilt} \quad (60)$$

$$c_V = 0.718 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \quad (61)$$

$$\rho = 1.3 \frac{\text{g}}{\text{l}} \quad (62)$$

Um die maximal nötige Leistung zu berechnen, wird als Temperaturdifferenz 80 K angenommen (von $+30^\circ\text{C}$ bis -50°C) und somit gilt für den (maximalen) Fluss von 10 l/min :

$$W_{\text{kühl}} = 0.718 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 1.3 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 80\text{K} \cdot 10 \frac{\text{l}}{\text{min}} \quad (63)$$

$$= 12.5\text{W} \quad (64)$$

Die Sublimationsenthalpie von Wasser ist $2805 \frac{\text{J}}{\text{g}}$. Bei einem Taupunkt von 30°C beträgt sind $30 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ Wasser in der Luft enthalten, also

$$W_{\text{sub}} = 2805 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot 30 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot 10 \frac{\text{l}}{\text{min}} \quad (65)$$

$$\approx 15\text{W} \quad (66)$$

Insgesamt werden also für das Ausfrieren des Wassers ca. 27.5 Watt Kühlleistung erforderlich sein. Dies ist eine obere Abschätzung.

7.1.2 Optimierung des Kühlelements

Einerseits mussten die Peltierelemente sowohl mit dem zu kühlenden Aluminiumblock als auch mit den Belüftungslamellen fest verbunden sein. Andererseits war ein Wärmekurzschluss zwischen den Belüftungslamellen und dem Aluminiumblock zu vermeiden. Aluminiumblock und das Bauteil der Belüftungsanlage wurden dazu mit Schrauben aus Teflon aneinander fixiert, die Peltierelemente befinden sich dazwischen. Teflon ist ein guter Isolator. Der Aluminiumblock wurde weiterhin vollständig mit Styropor ummantelt, um die thermische Isolierung des Aluminiumblocks gegenüber der Außenluft zu gewährleisten. Der Styropormantel berührt auch den erhitzten unteren Teil des Lüfters. Um diese Wärme besser zu verteilen und gleichzeitig das Styropor zu fixieren, wird der Styropormantel zusätzlich mit Aluminium ummantelt. Durch diese Optimierung wird insgesamt eine Erniedrigung des Minimaltaupunktes der durchströmenden Luft von -22°C auf -29°C erreicht.

7.1.3 Standzeittest des Kühlelements

Der Standzeittest soll zeigen, wie lange das Kühlelement genutzt werden kann, bevor es zufriert. Das Kühlelement wird stets bei Außendruck betrieben. Ein Betrieb bei höherem Druck würde zu einer engeren Packung des Eises und damit zu einer geringeren Standzeit führen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 23 beschrieben. Die Laborluft wird dabei von der Pumpe durch das Peltierelement gesaugt. Zur Messung des Taupunktes wird ein Taupunktspiegel ("Dewmet", Michell Instruments) verwendet. Dessen Messprinzip ist die Temperaturregelung eines Edelstahlspiegels, dessen Reflektivität über einen Laser geprüft wird. Die Temperatur des Spiegels wird auf den Taupunkt geregelt, so dass dieser gerade beschlägt. Der Taupunktspiegel misst bis zu einem Massenfluss von 1 Nl/min . Daher muss die Strömung geteilt werden, es wird nur ein Viertel des Gesamtflusses zur Taupunktmessung verwendet. Der Taupunkt der Laborluft betrug 3°C . Das Peltierelement erzielt bei Außendruck eine Standzeit von rund 240 min. Das Volumen des aufgefangenen Wassers betrug ca. 2 cm^3 . Aus der Differenz des Taupunktes im Labor zum durch das Ausfrieren des Wassers im Kühlelement erreichten Taupunkt sowie dem Massenfluss durch das Kühlelement kann die Wassermasse berechnet werden, die sich bis zum Zufrieren im Alublock angesammelt hat. Sie beträgt 5.4 g. Beim Abtauen wurde also nicht das

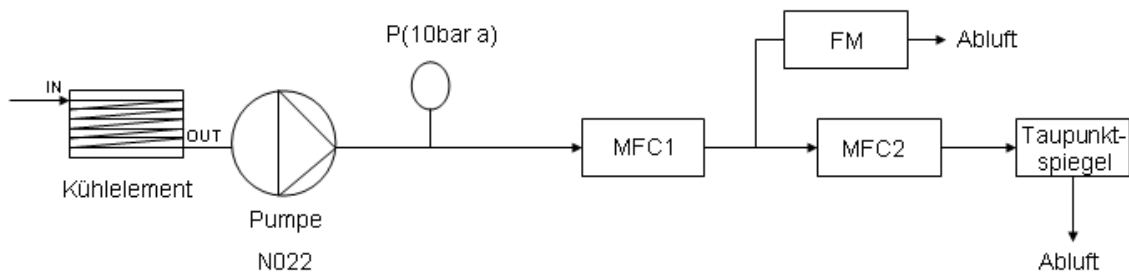


Abbildung 23: Experimenteller Aufbau für den Standzeittest des Kühlelements

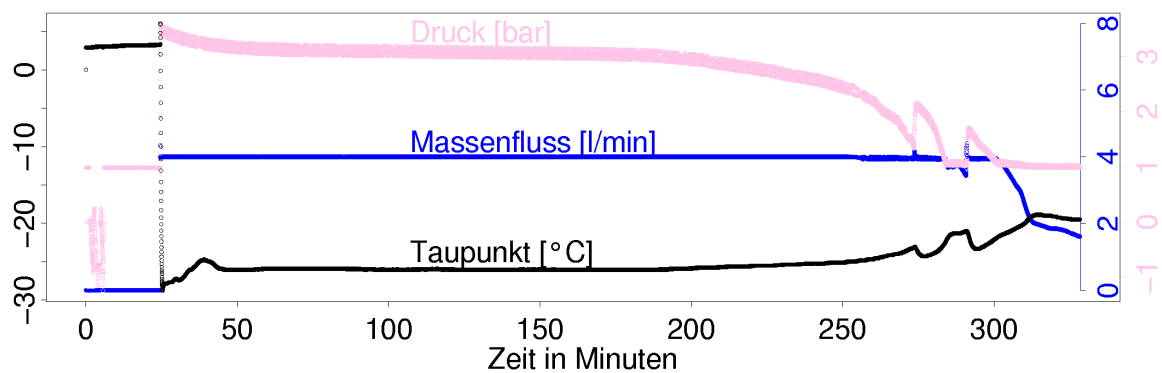


Abbildung 24: Ergebnisse des Standzeittests des Kühlelements

gesamte Wasser aufgefangen. Wahrscheinlich sind die restlichen 3.4 g Wasser beim Heizen des Aluminiumblocks verdunstet.

7.1.4 Ausblick auf den Einsatz in der Flugkampagne

Es wird nun eine Abschätzung zur Übertragbarkeit dieses Standzeitexperiments auf die Situation während einer Flugkampagne durchgeführt. Beim Flug sollen später Sägezahnprofile im Bereich von 0 bis mindestens 7 km Höhe geflogen werden. Angenommen, die relative Feuchte beträgt 100% und die Bodentemperatur 25°C. Der feuchtadiabatische Temperaturgradient ist -6.5°C pro Kilometer. Damit wäre der Taupunkt der Außenluft im Mittel 2.5°C. Das Laborexperiment mit dem Labortaupunkt 3°C ist somit ein realistischer Standzeittest.

Bei grösseren Flüssen könnte unter Umständen das Wasser besser im Alublock verteilt werden, was zu einer höheren Wasseraufnahmekapazität führen würde.

7.2 Magnesiumperchlorat

Die Magnesiumperchloratkartusche ist ein mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ gefülltes Edelstahlrohr, dass mit Leyboldflanschen und 5mm dicken Vitonringen gedichtet wird. Zum Schutz gegen Partikelablösung ist an den Enden etwas Glaswolle in das Rohr eingelegt. Die Halterung dafür ist in der Haupteinheit des Luftprobennahmesystems enthalten.

Die Magnesiumperchloratkartusche aus dem Sampler wurde einem Standzeittest mit Laborluft unterzogen. Die Taupunkttemperatur der Laborluft betrug während des Experiments 2°C. Das Magnesiumperchlorat war zu Beginn des Experimentes frisch.

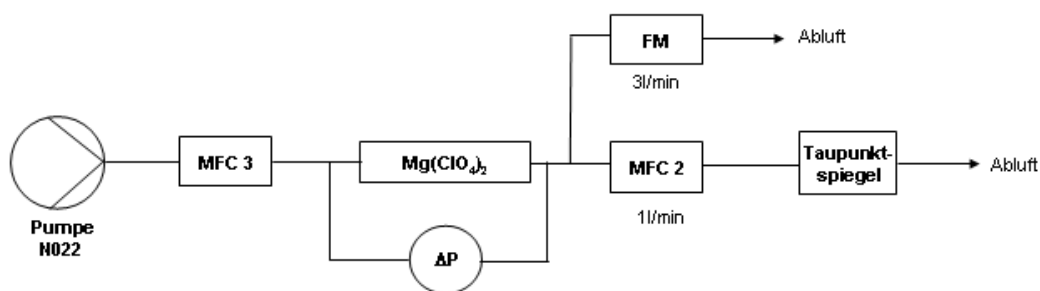


Abbildung 25: Aufbau des Standzeittests der Magnesiumperchloratkartusche

Es wurde 60min mit konstantem Fluss (4l/min) gespült, danach wurde 5 min lang der Fluss in Minutenschritten von 1l bis 5l/min variiert, um den Differenzdruck in Abhängigkeit vom Fluss zu bestimmen, dann wurde wieder 60min gespült usw.

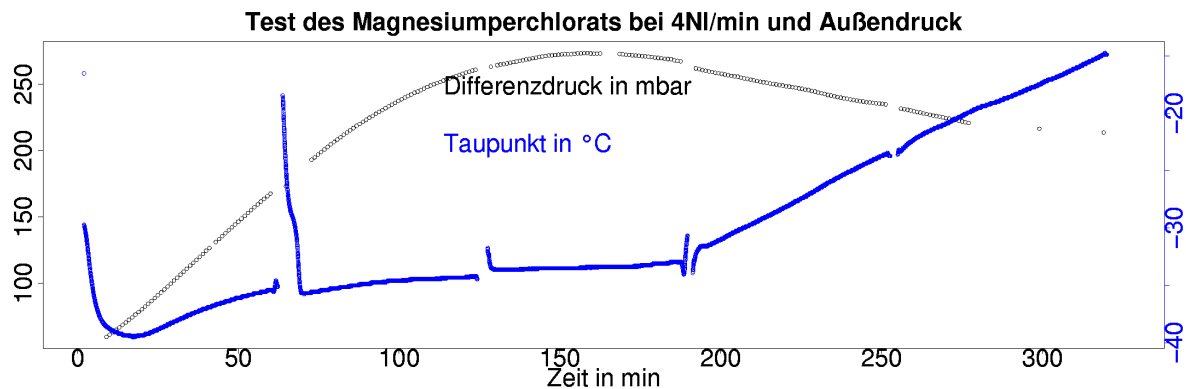


Abbildung 26: Ergebnisse des Standzeittests des Magnesiumperchlorats

In Abbildung 26 sind der Taupunkt nach der Magnesiumperchloratkartusche sowie der Differenzdruck über der Magnesiumperchloratkartusche dargestellt.

Die nichtstetigen Anteile entstehen durch die Pausen zwischen der kontinuierlichen Spülung. Es muss nach einer längeren Pause erst die feuchte Umgebungsluft, die durch die Ausgänge eingedrungen ist, wieder aus den Leitungen herausgespült werden, bevor sich ein Gleichgewicht einstellt.

Das frische Magnesiumperchlorat erreicht kurzfristig den Minimaltaupunkt von -40°C . Ein Gleichgewicht stellt sich für etwa 100 min bei ca. -33°C ein. Es gibt eine Abhängigkeit des Differenzdrucks von der Laufzeit.

In den Messungen des Differenzdrucks und des Taupunktes bei variablem Fluss wurde deutlich, dass der Taupunkt nicht wesentlich vom Fluss abhängig ist. Es gibt Schwankungen von weniger als 0.5°C im Taupunkt bei der hier verwendeten Varianz des Massenflusses. Der Prozess der Absorption des Wassers ist also auch bei hohem Fluss gesättigt.

7.3 Vergleich beider Methoden

Die Magnesiumperchloratkartusche lässt nicht eindeutig erkennen, wann ihre Aufnahmekapazität erreicht ist. Es gibt Bestimmungsmethoden mittels Wägung der Kartusche, die allerdings während einer Flugkampagne schlecht durchführbar sind. Hingegen kann bei Gebrauch des Kühlelements durch die geringere Durchlässigkeit eindeutig zugeordnet werden, wann das Kühlelement gewechselt werden muss.

Magnesiumperchlorat besteht aus kleinen Partikeln, die sich zum Teil lösen und flussabwärts gelegene Systemkomponenten (v.a. Filter) verschmutzen.

Magnesiumperchlorat gibt ca. 100 min lang, das Kühlaggregat ca. 200 min lang einen relativ konstanten Taupunkt aus. Dieser Taupunkt bei Stabilität liegt bei ersterem bei -33°C , bei letzterem bei -27°C .

8 Fraktionierungen am Ansaugrohr

Am Ansaugrohr (im Folgenden als "Inlet" bezeichnet) wird aus der Gesamtströmung der am Flugzeug vorbeiströmenden Luft ein Teil entnommen, es handelt sich also um ein konzeptionelles T-Stück (siehe Kapitel 2). Eine Temperaturdifferenz zwischen vorbeiströmender und ins Inlet einströmender Luft kann eine Fraktionierung des Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnisses am Punkt der Trennung des Flusses und somit auch in der Probe zur Folge haben. Eine Temperaturdifferenz kann am Inlet auftreten, wenn die mit Flugzeuggeschwindigkeit v_F auf das Inlet zuströmende Luft beim Einströmen in das Inlet ihre Geschwindigkeit ändert. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Wird die einströmende Luft beschleunigt ($v_A > v_F$), so kühlt sie sich ab. Bei Lufttemperaturen nah am entsprechenden Frostpunkt, der in Analogie zum Taupunkt diejenige Temperatur darstellt, bei der das in der Luft enthaltene Wasser ausfriert, besteht die Gefahr, dass das Inlet mit Eis zugesetzt wird. Dies ist ein Vorgang, der sich selbst verstärkt, da ein teilweises Zufrieren des Inlets eine Verkleinerung der Eintrittsfläche und damit wiederum eine Vergrößerung der Geschwindigkeit am Inlet zur Folge hat. Da während einer Flugkampagne mit hohen relativen Luftfeuchtigkeiten gerechnet werden muss, sollte der Fall $v_a > v_f$ generell vermieden werden. Der zweite Fall ist die Abbremsung der Luft am Inlet, $v_A < v_F$. Dabei wird die einströmende Luft erwärmt, was als "Ram-Heating" bezeichnet wird. Die dabei mögliche thermische Fraktionierung (vergl. Kapitel 2, Gleichung 5) wird in Kapitel 8.1 konservativ abgeschätzt. In Kapitel 8.2 wird ein Laborexperiment zur Messung der Fraktionierungseffekte durch Ram-Heating vorgeschlagen.

8.1 Thermische Fraktionierung am Inlet

Im Folgenden wird die Stellung des Inlets parallel zur Strömungsrichtung betrachtet, die Luft ändert also beim Eintritt ins Inlet ihre Flussrichtung nicht. Die thermische Fraktionierung aufgrund des Ram Heatings ist nach Gleichung 5 proportional zum Temperaturgradienten. Der am Inlet auftretende Temperaturgradient ist umso größer, je größer die Differenz zwischen Ansauggeschwindigkeit v_A und Flugzeuggeschwindigkeit v_F ist. Es gibt Computermodelle, die den genauen Temperaturverlauf für spezielle Geschwindigkeiten v_A und v_F und für spezielle räumliche Abmessungen des Inlets berechnen können. Mittels solch eines "Computational Fluid Dynamics"-Modells wurde der Temperaturverlauf am Inlet zur Untersuchung atmosphärischer Aerosole im Rahmen des "CARIBIC"-Projektes berechnet (M. Herrmann, Leibniz Institut für Troposphärische Forschung Leipzig). Das Ergebnis dieser Modellierung ist in Abbildung 27 dargestellt.

Die Luft strömt von links nach rechts in das Inlet ein. Der Temperaturverlauf ist kugelsymmetrisch und in Abbildung 27 ist der halbe Querschnitt dargestellt. Dieses Inlet findet im Rahmen des "CARIBIC"-Projektes zur Untersuchung In diesem Modell wurden mit ca. 250 m/s Fluggeschwindigkeit und ca. 160 m/s Eintrittsgeschwindigkeit in den Diffusor des Inlets weit höhere Geschwindigkeiten betrachtet als während einer Kampagne mit dem

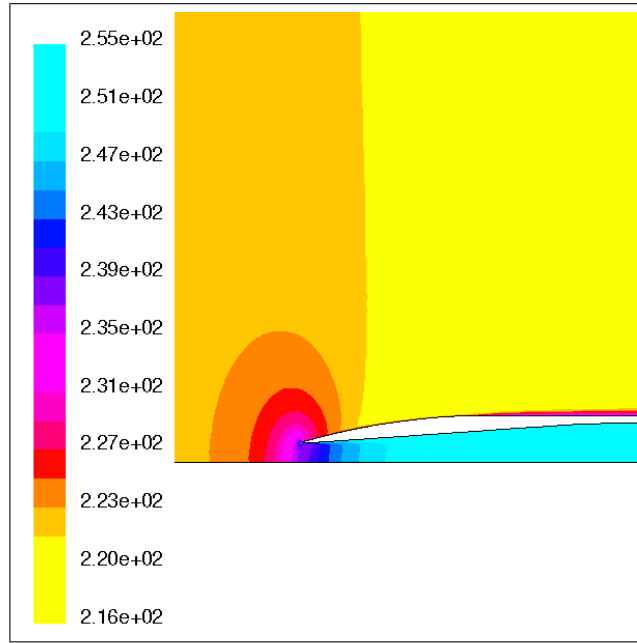


Abbildung 27: Temperaturverlauf an einem speziellen Inlet (M.Hermann, p.M.)

Luftprobennahmesystem zu erwarten wären. Es soll nur zum Vergleich des allgemeinen Temperaturverlaufs benutzt werden.

Nun wird eine konservative Abschätzung für die thermische Fraktionierung am Inlet durchgeführt. An einem Staupunkt ist die Strömungsgeschwindigkeit gleich Null. Als obere Abschätzung für die Temperaturänderung wird das Inlet daher als Fläche aus Staupunkten betrachtet. Die Temperatur an einem Staupunkt ist (Bohl and Elmendorf, 2005):

$$T_{Stau} = T_{frei} \cdot \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \left(\frac{v_{Strömung}}{c_{Schall}} \right)^2 \right)$$

$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ ist der Isotropenexponent und für Luft gleich 1.4. Da die Schallgeschwindigkeit proportional der Wurzel der Temperatur ist, ist die Temperaturänderung am Staupunkt nicht mehr temperaturabhängig :

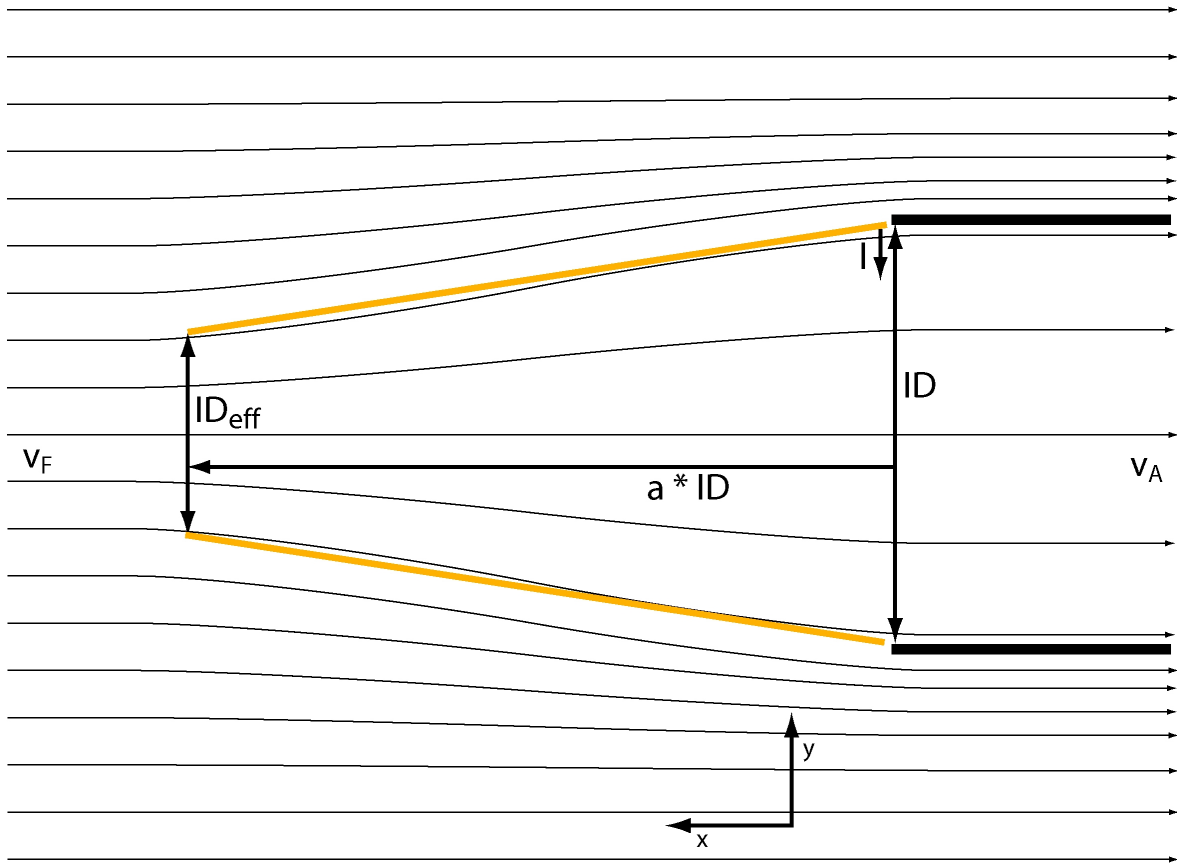
$$c_{Schall} = \sqrt{\kappa \cdot R_i \cdot T} \quad (67)$$

$$\Delta T = T_{frei} - T_{Stau} = \frac{\kappa - 1}{2\kappa R_i} v^2 \quad (68)$$

$R_i = 287 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ist die spezifische Gaskonstante von Luft. Gleichung 68 liefert den maximalen Temperaturgradienten, der durch vollständige Abbremsung der Luft am Inlet entsteht. Die Bewegung durch die thermische Diffusion, die die Fraktionierung hervorruft, findet senkrecht zu der viel schnelleren Strömungsbewegung statt. In der Überlagerung der beiden Bewegungen wird sich also nur ein Bruchteil der durch Gleichung 5 möglichen Fraktionierung ausbilden. Mit den bisherigen Abschätzungen wurde angenommen, dass

es einen scharfen Temperatursprung gibt zwischen der Temperatur außen und der Temperatur der Luft, die in das Inlet einströmt. Zur Berechnung der Fraktionierung wird die Inletteilfläche ΔA , in die die Diffusion über die Sprungkante am Inlet vorgedrungen ist, zur Gesamtfläche des Inlets ins Verhältnis gesetzt.

$$\delta(O_2/N_2) = -\alpha \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{\Delta A}{A} \quad (69)$$



Stömungslinienmodell am Inlet. Die orangenen Linien verkörpern den im Modell angenommenen Temperatursprung

Die Inletteilfläche ΔA berechnet sich aus dem Weges l , den die Moleküle aufgrund der Diffusion über den Temperatursprung zurücklegen. Diesen erhält man aus der Definition der Diffusionskonstanten D und der Zeit t_A im Einflussbereich des Temperaturgradienten. Der innere Durchmesser des Inlets sei ID , der rückwärtige Einflussbereich des Temperaturgradienten sei $a \cdot ID$. Die mittlere Geschwindigkeit im Einflussbereich des Temperaturgradienten ist der Mittelwert aus v_F und v_A , wobei das Verhältnis v_A/v_F gleich λ gesetzt

wird.

$$D = \frac{\langle l^2 \rangle}{2t_A} \Rightarrow l = \sqrt{2D \cdot t_A} \quad (70)$$

$$t_A = \frac{a \cdot ID}{v_F \cdot \frac{1+\lambda}{2}} \quad (71)$$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{ID^2 - (ID - l)^2}{ID^2} \quad (72)$$

$$\delta(O_2/N_2) = -\frac{\alpha}{T} \frac{\kappa - 1}{2\kappa R_i} v^2 \cdot \left(1 - \frac{(ID - \sqrt{4D \cdot \frac{a \cdot ID}{v_F \cdot (1+\lambda)}})^2}{ID^2} \right) \quad (73)$$

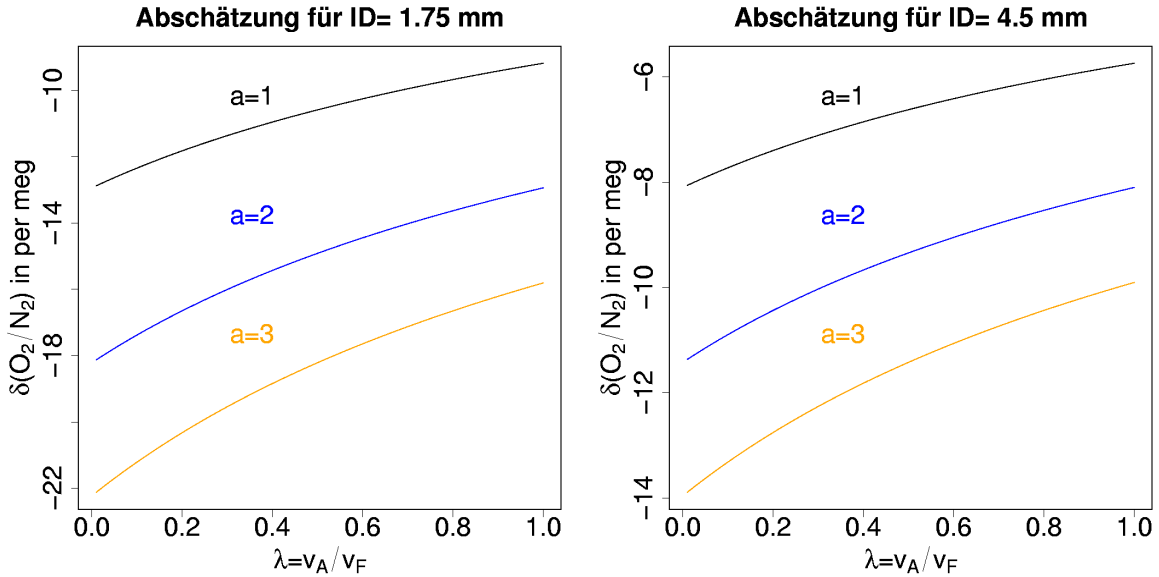


Abbildung 28: Streng konservative Abschätzung der möglichen Fraktionierung durch Ram-Heating am Inlet

D ist hier $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$. Für Inlets mit den Nenngrößen $1/8''$ ($ID = 1.75 \text{ mm}$) und $1/4''$ ($ID = 4.5 \text{ mm}$) und die Flugzeuggeschwindigkeit $v_F = 100 \text{ m/s}$ sind die mit Gleichung 69 abgeschätzten Fraktionierungen in Abbildung 28 dargestellt.

Eine große Überschätzung des Effektes entsteht durch die Annahme eines Temperatursprunges zwischen einströmender und vorbeiströmender Luft. Wie man in Abbildung 27 (die eine realistischere Näherung darstellt als Abbildung 8.1) sehen kann, tritt am Inlet kein Temperatursprung auf. Stattdessen erstreckt sich der Temperaturgradient über ein grösseres Gebiet. Der Betrag des Temperaturgradienten an den einzelnen Punkten des Raumes ist also in der Realität kleiner als in der konservativen Abschätzung. Des Weiteren liegt in der Realität nicht wie in diesen Betrachtungen eine Staufläche am Inlet

vor, sondern nur ein Kreisring am Inletrohr, an dem sich die Luft tatsächlich staut, und nur eine teilweise Abbremsung im Inneren dieses Kreisringes. Beim isokinetischen Fall tritt bei Vernachlässigung des Inletrohres keine Fraktionierung auf. Für kleine λ trifft die Näherung durch eine Staufläche besser zu.

Für den Fall, dass das Inlet in einem kleinen Winkel α zur Flugrichtung ausgerichtet ist, ergibt sich ein um $\cos \alpha$ kleineres Geschwindigkeitsverhältnis λ und damit bei gleicher Ansauggeschwindigkeit eine größere Fraktionierung. $\alpha = 0^\circ$ ist somit nach den hier verwendeten Berechnungen die ideale Ausrichtung des Inlets.

Nach dieser Abschätzung ist es nicht auszuschließen, dass das Ram-Heating einen messbaren Fraktionierungseffekt auf die Probenluft verursacht. Mittels CFD könnten die auftretenden Temperaturgradienten modelliert und daraus die Fraktionierung berechnet werden. Zur experimentellen Untersuchung der Fraktionierungseffekte durch Ram-Heating wird im nächsten Kapitel das Konzept eines Laborexperiments vorgestellt. Die genaue Analyse der Fraktionierung durch Ram-Heating in Abhängigkeit vom λ geht allerdings über den Rahmen dieser Diplomarbeit hinaus. Um Effekte auf die Probenluft auszuschließen, ist in einer Messkampagne das Ansaugen mit isokinetischer Geschwindigkeit zu empfehlen. Eine isokinetische Ansauggeschwindigkeit über das gesamte Höhenprofil wird durch eine entsprechende Wahl des Innendurchmessers und eine Regelung des Massenflusses erreicht. Für die Pumpe 145.2 AVE, die in bei Außendruck von 0.3 bar einen Fluss von 2.8 Nl/min erreicht, würde beispielsweise (für $v_F = 100$ m/s und $p_{a\min} = 0.3$ bar) wegen $v \cdot A = f_m$ ein Inletdurchmesser von 0.8 mm und eine Regelung des Massenflusses auf 2.8 Nl/min während des gesamten Fluges stets isokinetische Ansauggeschwindigkeit garantieren. Für die Pumpe N1200 AT, die während des gesamten Höhenprofils einen Massenfluss von 10 Nl/min bereitstellen kann, wäre der isokinetische Inletdurchmesser 1.5 mm.

8.2 Ein mögliches Experiment zur Messung der Fraktionierung durch Ram-Heating

Das Ziel dieses Experiments ist die Charakterisierung einer möglichen Fraktionierung des O_2/N_2 -Verhältnisses am Ansaugrohr in Abhängigkeit des Verhältnisses von Ansauggeschwindigkeit und Fluggeschwindigkeit. Die Fraktionierung am Inlet soll dabei in Abhängigkeit von der Ansauggeschwindigkeit und Form des Inlets bestimmt werden. Das hier beschriebene Experiment soll die reale Situation der Probennahme im Flugzeug nachbilden (siehe Abbildung ??). Außerhalb des Flugzeuges herrscht bis auf die dünne turbulente Grenzschicht eine laminare Strömung - das ist konstruktionstechnisch so eingerichtet, um den Strömungswiderstand des Flugzeuges gering zu halten. Das Inlet ragt etwas aus der Tragfläche heraus und ist in Flugrichtung gekrümmt, so dass die Luftströmung bei Eintritt ins Inlet abgebremst, aber kaum abgelenkt wird. Damit wird das Inlet am Flugzeug von laminarer Strömung umspült und erfährt keinen Einfluss des turbulenten Bereichs nah an der Flugzeugwand. Das hydrodynamische Ähnlichkeitsgesetz besagt, dass ein Modell nur dann physikalisch richtig ist, wenn die Reynoldszahl des Originals und des Modells gleich sind. Daher sollte auch in diesem Versuch eine laminare Strömung im Strömungsrohr

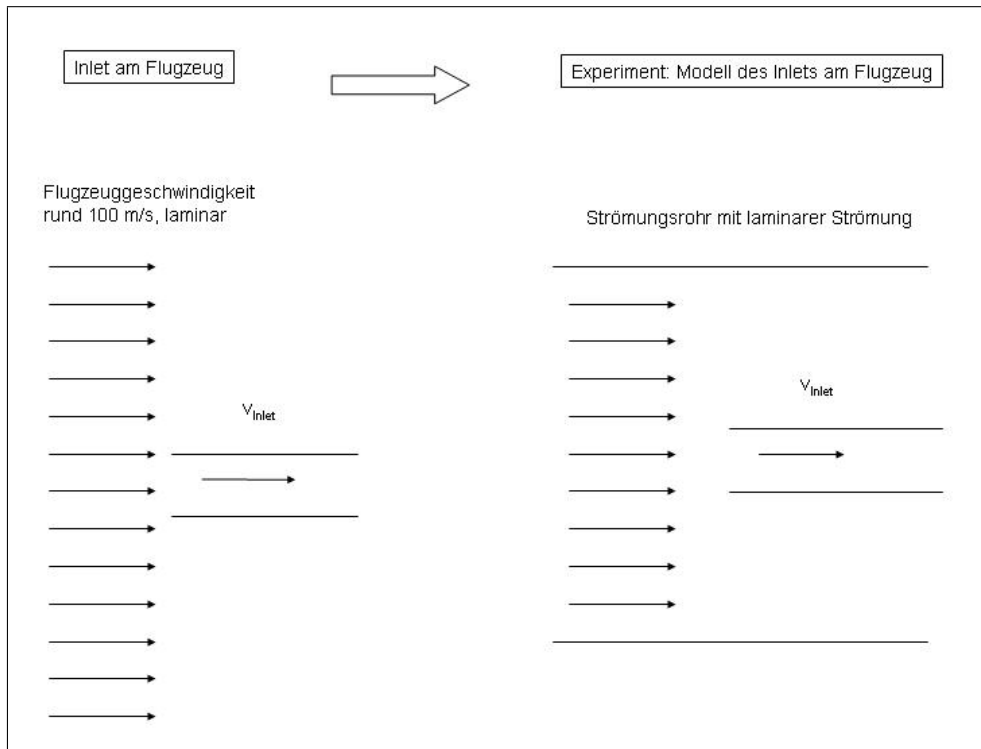


Abbildung 29: Schema zur Modellierung des Inlets

herrschen, d.h die Reynoldszahl der Strömung im Strömungsrohr muss kleiner als 2300 sein. Außerdem wäre in einer turbulenten Strömung die Durchmischung der Luft weitreichender und schneller - was unter Umständen Fraktionierungseffekte im Experiment unrealistisch klein erscheinen ließe, die am Flugzeuginlet auftreten könnten.

Der Grundaufbau ist in Abbildung 30 zu sehen. Die Luft strömt mit hoher Geschwindigkeit aus dem Messzylinder (Hochdruckzylinder, 50l, 200bar) in das Strömungsrohr. In diesem befindet sich ein gegen die Strömung gerichtetes Rohr, welches das Inlet simuliert. Durch dieses Inlet wird die Luft mit verschiedenen Geschwindigkeiten angesaugt und gegen ein Referenzgas im Oxzilla (siehe Kapitel 2) auf die Sauerstoffkonzentration hin gemessen. Das System zur Differenzdruckregelung (MKS) sorgt dafür, dass in beiden Leitungen genau derselbe Druck herrscht, da die hier zu erwartenden Schwankungen der Druckdifferenz sich auf die Differenzmessung des Oxzillas auswirken. Bis zur Stabilisierung des Oxzillas nach dem Einschalten (einige Stunden) wird über die beiden Referenzzylinder gemessen. Pumpe und Nadelventil dienen zur Einstellung des Massenflusses. Ähnlich dem Experiment in Kapitel 6 wird über ein 4-Wege-Ventil zwischen beiden Zuleitungen des Oxzillas umgeschaltet, um unabhängig von individuellen Artefakten der Messzellen zu sein. Die Reynoldszahl ist mit der Dichte der Luft ($\rho = 1.3 \text{ kg/m}^3$), der Gasgeschwindigkeit ($v \approx 100 \text{ m/s}$), der dynamischen Viskosität ($\eta = 0.017 \text{ mPas}$) und einer charakteristischen Länge c definiert durch

$$\text{Re} = \frac{\rho v c}{\eta} \quad (74)$$

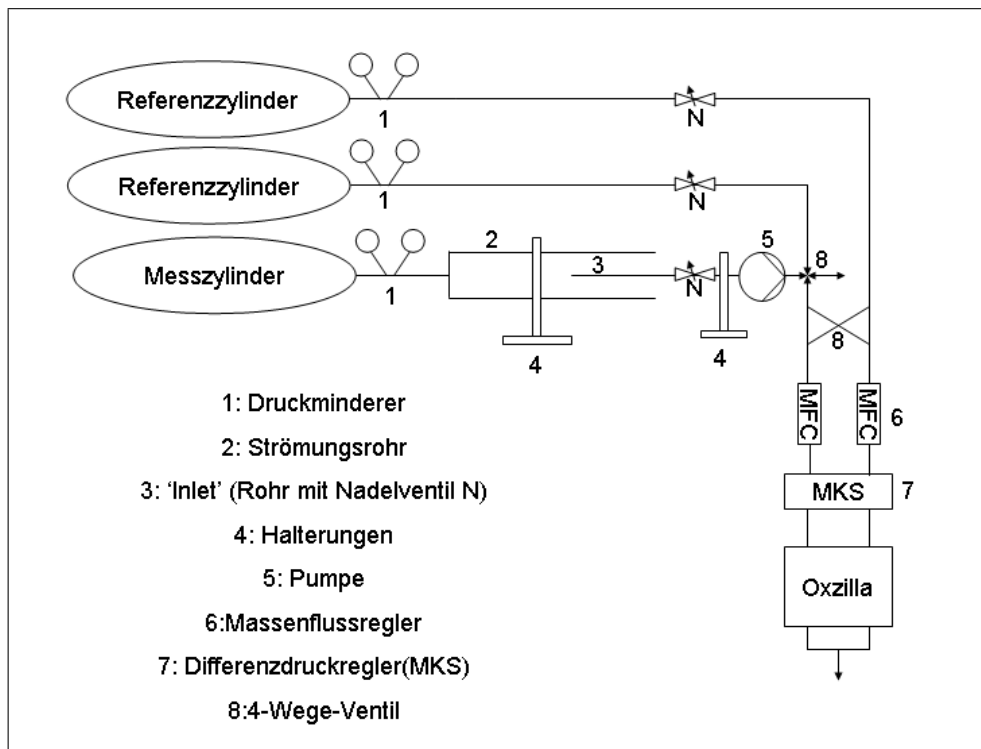


Abbildung 30: Aufbau des Inletexperiments

Im Fall eines glattwandigen Strömungsrohres ist c gleich dem Rohrradius $r = \frac{ID}{2}$. Eine große Reynoldszahl erlaubt den größten Spielraum bezüglich Innendurchmesser und Strömungsgeschwindigkeit, im Folgenden wird also $Re = 2300$ im Strömungsrohr angesetzt. Bei einer Geschwindigkeit von 100 m/s dürfte das Strömungsrohr lediglich den Durchmesser von 0.6 mm haben, was nicht realisierbar ist. Aus diesem Grund wird die Geschwindigkeit im Strömungsrohr zu Gunsten einer Vergrößerung des Innendurchmessers des Strömungsrohres verringert.

Tabelle 7. Strömungsgeschwindigkeiten, mit denen in den verschiedenen Strömungsrohren eine Reynoldszahl von 2300 vorläge

Nenngrösse	Strömungsrohr ID	Gasgeschwindigkeit m/s	Fluss Nl/min
1/8"	1.75 mm	34.4	5.0
1/4"	4.5 mm	13.4	12.7
1/2"	7 mm	8.6	19.8

Mit der Verkleinerung des Strömungsrohres muss auch das Inletrohr entsprechend verkleinert werden. Im Experiment darf der Fluss durch das Inlet aufgrund der Beschränkung des Oxzillas nur zwischen 0.1 und 1 Nl/min liegen. Durch eine Kapillare mit der Nenngröße $1/32''$ ($ID=0.5 \text{ mm}$) als Inletrohr kann man bei Außengeschwindigkeit von 34.4 m/s ($1/8''$ Strömungsrohr) einen Geschwindigkeitsbereich von 8 bis 34.4 m/s untersuchen, das entspricht einem λ von 0.2 bis 1 . Ein $1/32''$ - Rohr hat in einem $1/8''$ - Rohr, wenn es genau mittig positioniert ist, einen Abstand von jeweils 0.6 mal seinem Innendurchmesser zur In-

nenwand des 1/8'' - Rohres. Es muss sehr gerade und sehr genau in der Mitte positioniert sein um in einer möglichst homogenen Strömung zu liegen. Die Abschätzung des Effek-

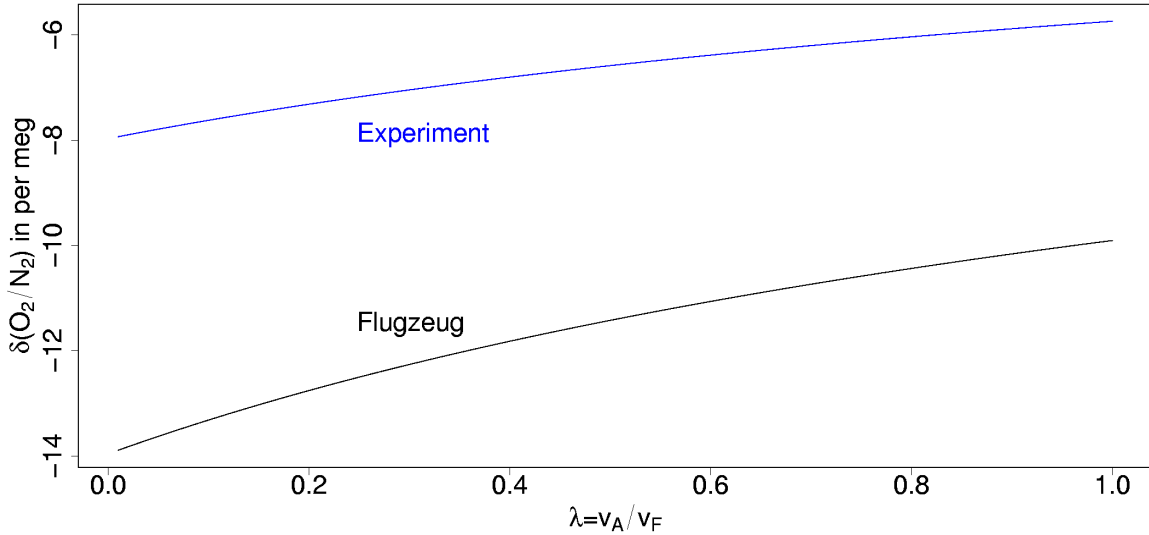


Abbildung 31: Gegenüberstellung der Abschätzungen der Fraktionierungen im Experiment ($v=34.4\text{m/s}$, $ID=0.51\text{mm}$) und im Flugzeug ($v=100\text{m/s}$, $ID=4.5\text{mm}$) für $a=3$

tes ist im Experiment sowie in der Realität durch Gleichung 73 gegeben. In Abbildung 31 sind die Abschätzungen in Abhängigkeit von λ für das Experiment und für die eine Messkampagne bei Verwendung eines 1/4'' - Inlets gegenübergestellt. Die Verkleinerung des Inlets führt aufgrund der Vergrößerung des Verhältnisses $\Delta A/A$ zu einer Vergrößerung der Fraktionierung, hingegen führt die Verminderung der Geschwindigkeit aufgrund des dadurch dezimierten Temperaturgradienten hauptsächlich zu einer Verringerung der Fraktionierung. Beide Effekte gleichen sich nahezu aus, so dass die Fraktionierung im Experiment und im Flugzeug in der selben Größenordnung liegen. Das Verhältnis zwischen der Abschätzung der Fraktionierung nach Gleichung 73 und tatsächlicher Fraktionierung im Experiment kann bei hydrodynamischer Ähnlichkeit auf das Flugzeuginlet übertragen und damit die tatsächliche Fraktionierung am Flugzeuginlet berechnet werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Evaluation und Optimierung eines Luftprobennahmesystems zur flugzeuggestützten Messung unter anderem des atmosphärischen O_2/N_2 -Verhältnisses. Der Einfluss des Luftprobennahmesystems auf das O_2/N_2 -Verhältnis in der Probe sollte quantifiziert werden.

Dazu wurden zwei wesentliche Experimente durchgeführt. Erstens wurde das Luftprobennahmesystem zusammen mit mehreren Probenbehältern in der Konditionieranlage durchspült. Die Probenbehälter wurden anschließend analysiert und anhand ihrer Position relativ zum Luftprobennahmesystem miteinander verglichen. Bei einem Massenfluss von 3 Nl/min konnte dadurch mit einer Genauigkeit von 2.2 per meg ein Einfluss des Luftprobennahmesystems auf das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis der hindurchströmenden Luft ausgeschlossen werden.

Zweitens wurde eine kontinuierliche Messung mit einem Messgerät zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks bei geringem Massenfluss (0.3 Nl/min) durchgeführt. Die kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration ist ohne gleichzeitige Taupunktmessung nicht sinnvoll für Bauteile, die einen Einfluss auf den Wassergehalt der hindurchströmenden Luft haben. Daher sind die Ergebnisse bezüglich der Magnesiumperchloratkartusche nicht aussagekräftig. Weiterhin ergaben sich Einflüsse des Luftprobennahmesystems auf die Sauerstoffkonzentration von ca. 11 per meg. Dies bedeutet bei einem Fluss von 3 Nl/min eine Fraktionierung von 1.1 per meg.

Das experimentelle Aufbau zur kontinuierlichen Sauerstoffmessung bietet mit einem Fehler kleiner als 0.4 per meg eine relativ hohe Genauigkeit.

Die Knudsendiffusion, die zu Fraktionierung und damit Verfälschungen des O_2 -Messwertes führt, tritt an den Lecks der Magnesiumperchloratkartusche nicht oder nur zu einem sehr kleinen Teil auf, denn die für die vorliegende Leckrate berechnete Verschiebung des O_2/N_2 -Verhältnisses durch Knudsendiffusion wurde nicht gemessen. Das Gros der Leckrate entweicht somit durch Lecks, die größer sind als die charakteristische Größe für das Auftreten von Knudsendiffusion.

Während beider Experimente zum Einfluss des Luftprobennahmesystems auf die Luft wurde lediglich der Langzeiteinfluss des Luftprobennahmesystems auf die Sauerstoffkonzentration untersucht, da Spülzeiteffekte bezüglich Sauerstoff durch die für andere Spurengase (CO , CH_4) nötige lange Spülzeit ausgeschlossen werden können.

Die ursprüngliche Trocknungsmethode des Luftprobennahmesystems, chemische Adsorption des Wassers durch Magnesiumperchlorat, wurde untersucht und durch die Ausfrierung des Wassers mittels eines peltiergeköhlten Aluminiumblocks ergänzt. Dieser hat gegenüber dem Magnesiumperchlorat den Vorteil, das er die Filter nicht verschmutzt, das Ende der Kapazität durch den geringer werdenden Massenfluss eindeutig anzeigt und einen stabileren Taupunkt sowie geringeren Druckabfall aufweist.

Zur Untersuchung der thermischen Fraktionierung am Inlet ("Ram-Heating") wurde eine konservative Abschätzung durchgeführt. Nach dieser Abschätzung können Fraktionierungseffekte bei Ansauggeschwindigkeiten ungleich der Flugzeuggeschwindigkeit ("isokinetische Ansauggeschwindigkeit") nicht ausgeschlossen werden. Der Innendurchmesser des Inlets und der Massenfluss sollten deshalb so gewählt werden, das isokinetische Ansauggeschwindigkeit vorliegt. Der Innendurchmesser des Inlets darf weiterhin eine bestimmte Größe nicht unterschreiten, da das Inlet bei Ansauggeschwindigkeit größer der Fluggeschwindigkeit zufrieren kann. Abschließend wurde das Konzept eines Experimentes beschrieben, mit dem die Fraktionierungen an einem Inletmodell gemessen werden können.

Im Luftprobennahmesystem kommt es gegebenenfalls zu einer Erhöhung des O_2/N_2 -Verhältnisses, am Inlet zu einer Erniedrigung. Da die möglichen Einflüsse auf das O_2/N_2 -Verhältnis der hindurchströmenden Luft im Luftprobennahmesystem kleiner als 2.2 per meg sind und am Inlet durch Verwendung isokinetischer Ansauggeschwindigkeit vermieden werden können, ist das Luftprobennahmesystem grundsätzlich für die Probennahme mit nachträglicher Analyse des Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnisses geeignet.

Eine ursprünglich geplante Messkampagne über den sibirischen Wäldern konnte leider nicht durchgeführt werden, da die Genehmigung zur Ausfuhr der Luftproben aus russischem Staatsgebiet zu Beginn der Kampagne nicht vorlag. Dadurch war der Rücktransport der Luftproben innerhalb des akzeptablen Zeitfensters (siehe Kapitel 3.2) nicht gewährleistet.

10 Dank

Ich danke Martin Heimann und Ralph Neuhäuser für die Schirmherrschaft über diese Arbeit.

Christoph Gerbig danke ich für die Betreuung der Diplomarbeit. Er hatte stets ein offenes Ohr für meine Fragestellungen und Probleme und in den vielfältigen Diskussionen konnte ich durch seine große Erfahrung von der Theorie über die Experimentplanung und -durchführung bis zur Programmierung und Datenauswertung viel von ihm lernen. Seine Art, die Dinge immer weiter zu hinterfragen und von allen Seiten zu beleuchten, bis schließlich alles geklärt ist war und bleibt mir Vorbild und Inspiration.

Ich danke Willi Brand für die Einweisung in die Analyse der Flasks am Massenspektrometer und die detaillierte Beantwortung meiner Fragen. Von den interessanten Diskussionen zum Thema Sauerstoffmessungen mit ihm und der großartigen Gelegenheit, konkrete Fragen per Email stellen zu können profitiert diese Arbeit sehr.

Julia Steinbach danke ich für die angeregten Diskussionen, das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit, ihren Blick fürs Wesentliche, für die hilfreiche Zusammen- und Zuarbeit im Labor und dafür, dass sie mit ihrem fröhlichen Wesen stets für viel Auftrieb gesorgt hat.

Dank an Karl Kübler für die elektronische Wartung des Samplers, dass er auch bei schwebenden Massen nicht den Boden unter den Füßen verloren hat und vor allem dafür, dass er mir im Oktober 2004 Christoph und das Projekt O₂/N₂-Messung mit dem Sampler vorstellte, das sofort meine Begeisterung geweckt hat.

Ich danke Michael Patecki für die Anleitung zum Umbau des Oxzillas und Rona Thompson und Elena Popa für ihre Antworten auf meine Fragen zum Oxzilla.

Dank an Markus Hermann vom Leibniz Institut für Troposphärische Forschung in Leipzig für die telefonischen Diskussionen über Inlet-Fraktionierung und für die Bereitstellung der Geschwindigkeitsprofile am CARIBIC - Inlet.

Dank an Judith Arlt für die Messung der Differenzdrücke der Bauteile des Samplers und des Magnesiumperchlorats, Olaf Kolle für die hilfreichen Ideen bei Datenlogger-Problemen und die Bereitstellung diverser Instrumente, an das Werkstatt-Team, insbesondere Frank Voigt für die zügige Anfertigung der vielen Sonderwünsche, Michael Rothe für die Hilfe bei den Vorbereitungen zum Konditionierlabor-Experiment, das Elektroniker-Team für die vielen Kabel und Netzteile, Michael Hielscher für die supergenauen Spannungsteiler und an alle anderen, die mich ein Stück auf meinem Weg begleitet oder unterstützt haben.

Schließlich danke ich meiner Familie, meinem Mann Erik und meinen Kindern, Julia, Joshua und Jeremias fürs Durchhalten der entbehrungsreichen Zeit. Erik besonders für den Halt und die Liebe, die er den er den Kindern gegeben hat, so dass ich mich in der langen Endphase der Diplomarbeit nahezu ganz auf die Arbeit konzentrieren konnte. Hilfreich waren für mich auch immer seine kritischen Anmerkungen zum Thema Verständlichkeit, Zeitplanung und Struktur der Arbeit.

11 Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Jena, den

Seitens der Verfasserin bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, den

Literatur

- Andreae, M. O., Jones, C. D., and Cox, P. M. (2005). Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature*, 435(7046):1187–1190.
- Arrhenius, S. (1896). On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philosophical Magazine*, 41:237–276.
- Blaine, T. and Keeling, R. (2005). An improved inlet for precisely measuring the atmospheric ar/n2-ratio. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, (5):11899–11910.
- Bohl, W. and Elmendorf, W. (2005). *Technische Strömungslehre*. Vogel Buchverlag.
- Brand, W. (2003). O₂/n₂ storage aspects and open split mass spectrometric determination. In Worthy, D., editor, *Proceedings of the 12th IAEA/WMO meeting of CO₂ experts, Toronto, Sept. 2003, WMO-GAW Report 161 S. 145-150*.
- Chapman, S. and Cowling, T. (1970). *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge Mathematical Library.
- Dushman, S. (1970). *Scientific Foundations of Vacuum Technique*. John Wiley.
- Grew, K. and Ibbs, L. (1952). *Thermal Diffusion in Gases*. Cambridge University Press, New York.
- Heimann, M. (1997). A review of the contemporary global carbon cycle and as seen a century ago by arrhenius and hogbom. *Ambio*, 26(1):17–24.
- Heimann, M. (2004/2005). *Biogeochemische Kreisläufe Im Globalen Klimasystem*. Vorlesung FSU Jena, WS 04/05.
- IPCC-Report (2001). Climate change 2001 : The scientific basis, contribution of working group i to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change. New York.
- Jena, A. and Gupta, K. (2002). Characterization of water vapor permeable membranes. *Desalination*, 149(1-3):471–476. Sp. Iss. SI.
- Keeling, R. F. (1988a). *Development of an interferometric oxygen analyzer for precise measurement of the atmospheric O₂ mole fraction*. Thesis (ph.d.), Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
- Keeling, R. F. (1988b). Measuring correlations between atmospheric oxygen and carbon-dioxide mole fractions - a preliminary-study in urban air. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 7(2):153–176.

- Keeling, R. F., Blaine, T., Paplawsky, B., Katz, L., Atwood, C., and Brockwell, T. (2004). Measurement of changes in atmospheric ar/n-2 ratio using a rapid-switching, single-capillary mass spectrometer system. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 56(4):322–338.
- Keeling, R. F., Najjar, R. P., Bender, M. L., and Tans, P. P. (1993). What atmospheric oxygen measurements can tell us about the global carbon-cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(1):37–67.
- Keeling, R. F. and Shertz, S. R. (1992). Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon-cycle. *Nature*, 358(6389):723–727.
- Keeling, R. F., Stephens, B. B., Najjar, R. G., Doney, S. C., Archer, D., and Heimann, M. (1998). Seasonal variations in the atmospheric o-2/n-2 ratio in relation to the kinetics of air-sea gas exchange. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(1):141–163.
- Machta, L. and Hughes, E. (1970). Atmospheric oxygen in 1967 to 1970. *Science*, 168:1582–1584.
- Manning, A. C. (2001). *Temporal Variability of Atmospheric Oxygen from Both Continuous Measurements and a Flask Sampling Network: Tools for Studying the Global Carbon Cycle*. Thesis (ph.d.), University of California San Diego. Dissertation Abstracts International. Volume: 62-12, Section: B, page: 5595.
- Manning, A. C. and Keeling, R. (2006). Global oceanic and land biotic carbon sinks from the scripps atmospheric oxygen flask sampling network. preprint.
- Marland, G. e. a. (1997). Fifth international carbon dioxide conference extended abstracts. *CSIRO Division of Atmospheric Research*, page p.4.
- Nationalacademies (2005). In *Joint science academies' statement: Global response to climate change*. URL:<http://nationalacademies.org/onpi/06072005.pdf>.
- Peixoto, J. and OOrt, A. (1992). *Physics of Climate*. American Institute of Physics, New York.
- Severinghaus, J. (1995). *Studies of the terrestrial O2 and carbon cycles in sand dune gases and in Biosphere 2*. Thesis (ph.d.), Columbia University New York.
- Severinghaus, J. P., Bender, M. L., Keeling, R. F., and Broecker, W. S. (1996). Fractionation of soil gases by diffusion of water vapor, gravitational settling, and thermal diffusion. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(6):1005–1018.
- Sturm, P., Leuenberger, M., Sirignano, C., Neubert, R. E. M., Meijer, H. A. J., Langenfelds, R., Brand, W. A., and Tohjima, Y. (2004). Permeation of atmospheric gases through polymer o-rings used in flasks for air sampling. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D4).

- Weast, R. and Astle, M. (1982). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edn.* Chemical Rubber Company Press, Boca Raton, Florida.
- Werner, R. A. and Brand, W. A. (2001). Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(7):501–519.
- Werner, R. A., Rothe, M., and Brand, W. A. (2001). Extraction of co₂ from air samples for isotopic analysis and limits to ultra high precision delta o-18 determination in co₂ gas. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(22):2152–2167.